

**ISSN 0355-1180**

**HELSINGIN YLIOPISTO**

**Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos**

**EKT-sarja 1571**

**OHRATÄRKKELYKSEN ELINTARVIKEKÄYTTÖ**

**Laura Männistö**

**Helsinki 2012**

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty		Laitos — Institution — Department	
Maatalous-metsätieteellinen		Elintarvike- ja ympäristötekniikan laitos	
Tekijä — Författare — Author			
Laura Männistö			
Työn nimi — Arbetets titel — Title			
Ohratärkkelyksen elintarvikekäyttö			
Oppiaine — Läroämne — Subject			
Elintarviketeknologia (viljateknologia)			
Työn laji — Arbetets art — Level	Aika — Datum — Month and year	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages	
Maisterin tutkielma	Elokuu 2012	73	
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Tutkielman kirjallisuusosassa perehdyttiin viljatärkkelyksen perusrakenteeseen ja ominaispiirteisiin, kuten tärkkelysmyyrien rakenteeseen, kemialliseen koostumukseen ja liisteröitymisominaisuuksiin. Lisäksi vertailtiin eri kasveista eristettyjen tärkkelysten ominaisuuksien eroja ja niiden syitä. Kokeellisen osan tavoitteena oli vertailla natiivin ohratärkkelyksen ominaisuuksia muihin viljatärkkelyksiin ja erityisesti perunatärkkelykseen.</p> <p>Tutkimusten materiaaleina käytettiin natiivia kaupallista ohratärkkelystä, joka koostuu keskenään samankokoisista tärkkelysmyyristä (A). Tätä ohratärkkelystä vertailtiin kaupallisiin vehnä-, maissi- ja perunatärkkelyksiin. Liisteröitymisominaisuuksia testattiin RVA:lla (Rapid Visco Analyser) eri happamuuksissa (pH 3, 4, 5 ja 6). Näytteiden tärkkelysmyyriä kuvattiin mikroskooppilla ja tärkkelysgeeleistä mitattiin muun muassa viskoelastiset ominaisuudet reometrisesti, pintaominaisuudet ainekoestusmittauksella ja synereesi irronneen veden osuutena. Tämän lisäksi testattiin tärkkelyksien soveltuvuutta kääretorttujen valmistuksessa käytettäviin vetopohjiin.</p> <p>Tärkkelysten välillä oli huomattavia eroja liisteröitymisominaisuuksissa eri pH:ssa. Viljatärkkelysten huippuviskositeetti suureni pH:n alentuessa, kun taas perunatärkkelyksellä se pieneni huomattavasti. Natiivin perunatärkkelyksen huippuviskositeetti oli lähes kymmenkertainen viljatärkkelyksiin verrattuna. Natiivit viljatärkkelykset muodostivat kovemman geelin ja säilytyksen aikana synereesi oli voimakkaampaa kuin perunatärkkelyksellä. Perunatärkkelyksen muodostama geeli oli tarttuva ja väriltään kirkas. Perunatärkkelyksestä valmistettu vetopohjan rakenne kovettui nopeasti ja oli tilavuudeltaan pieni. Maissitärkkelyksen kohdalla vetopohjan tilavuus oli perunatärkkelyksen tapaan pieni. Ohratärkkelys soveltui vetopohjiin huomattavasti paremmin kuin perunatärkkelys tai maissitärkkelys.</p> <p>Tärkkelysmyyrien kokojakauma näytti vaikuttavan kakkutaikinan stabiiliuteen. Ohratärkkelys erosi monien ominaisuuksien suhteen perunatärkkelyksestä ja niiden elintarvikekäyttökohteet eroavat toisistaan. Tämän tutkimuksen perusteella ohratärkkelys soveltuu hyvin kakkuleivontaan.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords			
Ohratärkkelys, tärkkelysmyyri, liisteröityminen, geeli			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
Viikin tiedekirjasto			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information			
EKT-sarja 1571			

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty Faculty of Agriculture and Forestry		Laitos — Institution — Department Department of Food and Environmental Sciences	
Tekijä — Författare — Author Laura Männistö			
Työn nimi — Arbetets titel — Title Barley starch in food applications			
Oppiaine — Läroämne — Subject Food Technology (Cereal Technology)			
Työn laji — Arbetets art — Level M. Sc. Thesis		Aika — Datum — Month and year September 2012	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages 73
Tiivistelmä — Referat — Abstract <p>The literature review focused on the basic structure and characteristics of the cereal starches such as the structure of the starch granule, chemical composition and gelatinization properties. Properties of starches from different botanical sources were compared. The objective of the experimental study was to compare the characteristics of native barley starch to other cereal starches and especially to potato starch.</p> <p>Native commercial barley starch was used as testing material which has uniform size distribution (A). This barley starch was compared to commercial wheat, corn and potato starches. Gelatinization properties were measured by RVA (Rapid Visco Analyzer) in acidity range from 3 to 6. Starch granules were observed by light-microscopy. Viscoelastic properties of starch gels were measured reometrically and texture analyzer was used for surface properties. Syneresis as diffused amount of liquid was measured of starch gels. Suitability of barley starch in sponge cakes was also investigated.</p> <p>The effect of pH was significant on gelatinization of starches. The maximum viscosity of cereal starches increased when pH decreased, at the same conditions the viscosity of potato starch decreased. The maximum viscosity of potato starch was nearly ten times higher compared to cereal starches. Native cereal starches formed harder gel and during the storage syneresis was stronger than in the potato starch. The potato starch gel was sticky and bright in color. Sponge cake made of potato starch had the highest level of retrogradation and its volume was small. Potato starch may not be applied to confectionary, because it made the crumb structure dry faster than cereal starches. The sponge cake made of corn or potato starch was firmer in crumb structure. Barley starch was more suitable for sponge cake than corn or potato starch.</p> <p>The size distribution of starch granules seemed to have an impact on stability of cake dough. Barley starch was different in many properties compared to potato starch and those applications differ from each other. Based on this research barley starch is suitable for cake baking.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords Starch, starch granule, gelatinization, gel			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited Viikki Science Library			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information EKT-series 1571			

## ESIPUHE

Työn kokeellinen osuus tehtiin Helsingin yliopiston elintarvike- ja ympäristötieteiden laitoksella. Työn aihe on osa Foodwestin ja Altian yhteisprojektia ja Foodwest on työn rahoittaja. Maisterin tutkielman tekoprosessi on aloitettu kesällä 2011. Työn ohjaajina toimivat viljateknologian professori Hannu Salovaara sekä viljateknologian yliopistonlehtori Tuula Sontag-Strohm. Foodwestiltä mukana olivat Antti Väliaho ja Eeva-Liisa Lehto.

Haluan esittää kiitokseni kaikille työssä mukana olleille. Kiitokset Tuula Sontag-Strohmille avusta ja arvokkaista neuvoista sekä Hannu Salovaaralle työn ohjauksesta oikeaan suuntaan. Haluan kiittää myös Altia Oyj:n Mikko Partiota ja Toni Ylinen-Luopaa avusta ja neuvoista.

Lisäksi haluan esittää erityiskiitokset lähipiirilleni; perheelleni ja ystäväilleni. Kiitokset tuesta, kannustuksesta ja piristävistä sanoista maisterin tutkielman tekoprosessin aikana.

Helsingissä elokuussa 2012

Laura Männistö

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ESIPUHE

I	JOHDANTO	7
1	<b>Eri alkuperää olevien tärkkelysten ominaisuudet</b>	<b>9</b>
1.1	Tärkkelyksen koostumus	9
1.1.1	Amyloosi	9
1.1.2	Amylopektiini	11
1.1.3	Tärkkelyksen muut komponentit Proteiinit - Lipidit - Fosfaatit	12
1.2	Tärkkelyksen synteesi ja rakenne	16
1.3	Jyväskoko ja muoto	18
2	<b>Tärkkelysten teknologiset ominaisuudet</b>	<b>20</b>
2.1	Liisteröityminen	20
2.1.1	Uuskiteytyminen eli retrogradaatio	23
2.2	Viskositeetti	24
2.3	Vedensidontakyky	25
2.3.1	Synereesi	26
3	<b>Tärkkelyksen tutkimusmenetelmät</b>	<b>26</b>
3.1	Amylografi ja RVA	26
3.2	Termokalorimetrinen menetelmä, DSC	27
4	<b>Tärkkelyksen eristäminen</b>	<b>28</b>
4.1	Vehnä	29
4.2	Ohra	30
4.2.1	Entsyymit sivutuotteena $\beta$ -amylaasi	32
4.3	Maissi	33
4.3.1	Maissitärkkelyksestä etanolia polttoaineeksi	34
4.4	Peruna	34
5	<b>Tärkkelyksen käyttö elintarvikkeissa</b>	<b>35</b>
5.1	Tärkkelyksen modifiointi	36
5.2	Kemiallinen modifiointi	37
5.2.1	Ristisilloittaminen	38
5.2.2	Substituutio (stabiloiminen)	39
5.2.3	Konversio	40
5.2.4	Oksidaatio	40
5.3	Fysikaalinen modifiointi	41
5.3.1	Esiliisteröinti	41
5.3.2	Lämpökäsittely	41
5.4	Tärkkelyksen käyttö	42
5.4.1	Konditoria- ja leipomotuotteet Kakkuleivonta - Leivonta	42

III	KOKEELLINEN TUTKIMUS	46
6	<b>Materiaalit ja menetelmät</b>	<b>46</b>
6.1	Tutkimuksessa käytetyt materiaalit	46
6.2	Tärkkelysseosten pH	47
6.3	Tärkkelysten mikroskopointi	47
6.4	Tärkkelysten liisteröitymisominaisuudet	47
6.4.1	Perunatärkkelyksen liisteröityminen eri konsentraatioissa	48
6.4.2	Liisteröityminen eri happamuuksissa	48
6.5	Tärkkelysgeelien ominaisuudet	48
6.5.1	Tärkkelysgeelien viskoelastiset ominaisuudet reometrisesti	48
6.5.2	Synereesi	49
6.5.3	Tärkkelysgeelien tarttuvuus	49
6.5.4	Tärkkelysgeelien värimittaukset	50
6.6	Kakkuleivonta	50
7	<b>Tulokset</b>	<b>52</b>
7.1	Tärkkelysten pH	52
7.2	Tärkkelysjyvästen mikroskopointi	52
7.3	Tärkkelysten liisteröitymisominaisuudet	55
7.3.1	Liisteröityminen	55
7.3.2	Happamuuden vaikutus tärkkelyksen liisteröitymiseen	57
7.4	Tärkkelysgeelien ominaisuudet	59
7.4.1	Tärkkelysgeelien viskoelastiset ominaisuudet	59
7.4.2	Synereesi	59
7.4.3	Tarttuvuus	60
7.4.4	Tärkkelysgeelin väri	60
7.5	Kakkuleivonta	61
8	<b>Pohdinta</b>	<b>64</b>
8.1	Tärkkelysjyvästen kokojakauma ja muoto	64
8.2	Tärkkelysten liisteröitymisominaisuuksien erot	64
8.3	Tärkkelysgeelien eroavaisuudet	66
8.4	Tärkkelysten soveltuminen elintarvikkeisiin	67
8.4.1	Tärkkelysten soveltuminen kakkuleivontaan	67
IV	<b>PÄÄTELMÄT</b>	<b>69</b>
	<b>LÄHDELUETTELO</b>	<b>70</b>

## I JOHDANTO

Ohra on vanhin ja eniten viljelty viljalaji Suomessa ja Pohjoismaissa. Pääosin sitä käytetään rehuna, mutta myös maltaana ja muissa elintarvikkeissa. Suomessa valmistetaan ohratärkkelystä teollisesti ja tämä tärkkelys menee lähinnä paperiteollisuuteen, vain pieni osa käytetään elintarviketeollisuudessa, ja tätä käyttöä halutaan laajentaa. Maailmanlaajuisesti tärkkelystä eristetään sekä viljoista että mukuloista ja juurikkaista (Copeland ym. 2009). Eristetystä tärkkelyksestä jopa 60 % menee elintarvikekäyttöön, kuten leipomotuotteisiin, pakasteisiin, kastikkeisiin, keittoihin, siirappeihin ja maitotuotteisiin. Loput 40 % käytetään lääke- ja non-food -tarkoituksiin, kuten paperi- ja tekstiiliteollisuudessa.

Ohratärkkelyksen tuottaminen on maailmanlaajuisesti harvinaista verrattuna maissiin, vehnään, riisiin, perunaan tai tapiokaan. Suomessa on maailman ainoa ohratärkkelystä tuottava tehdas. Altian Koskenkorvantehtaan viinan valmistuksen yhteydessä erotetaan 50 000 t ohratärkkelystä vuosittain. Ohratärkkelys eristetään märkäjauhatuksella ja sitä seuraavilla käsittelyillä kuten hydrosyklonilla ja sentrifugeilla (Andersson 1999).

Kasveissa tärkkelys esiintyy tärkkelysjuväsinä. Ohra sisältää kahden kokoisia tärkkelysjuväsiä: isoja (A) ja pieniä (B). Koskenkorvan prosessista saadaan A-tärkkelystä, B-tärkkelystä ja rehuksi meneviä rankkeja. B-tärkkelys käytetään viinan valmistukseen ja helpoimmin erotettavissa oleva A-tärkkelys muun muassa paperi- ja elintarviketeollisuuteen. Paperiteollisuudessa tärkkelystä käytetään muun muassa sideaineena paperin ja kartongin valmistuksessa parantamaan paperin lujuutta ja painatusominaisuuksia (Maurer 2009). Paperiteollisuudessa tärkkelyksen alkuperällä ei ole välttämättä suurta merkitystä. Eri kasveista eristettyjen tärkkelysten ominaisuuksilla on eroja, joiden perusteella tärkkelys valitaan kuhunkin tarkoitukseen sopivaksi. Tärkkelysten ominaisuudet eroavat toisistaan esimerkiksi liisteröitymisen, kemiallisen koostumuksen ja synereesin suhteen.

Elintarviketeollisuudessa tärkkelys on usein kemiallisesti tai fysikaalisesti modifioitua. Modifioinnilla muokataan tärkkelyksen ominaisuuksia, esimerkiksi stabiiliutta, viskositeettia, geelin rakennetta tai tarttuvuutta. Modifioitua tärkkelystä käytetään muun muassa rasvankorvikkeena, filminmuodostukseen sekä rasvojen ja aromien kapseloinnissa (Aime ym. 2001).

Työn kirjallisuusosuuden tavoitteena oli selvittää eri alkuperää olevien tärkkelysten koostumusta ja merkittävimpien ainesosien vaikutusta niiden ominaisuuksiin. Lisäksi selvitettiin tärkkelysten fysikaalisia ominaisuuksia ja niihin vaikuttavia tekijöitä. Tarkemmin paneuduttiin tärkkelyksien käyttökohteisiin, erityisesti ohratärkkelyksen näkökulmasta. Lisäksi tarkasteltiin eri tärkkelyksien eristysprosesseja ja tutkimusmenetelmiä. Työn kokeellisen osion tavoitteena oli vertailla ohratärkkelyksen fysikaalisia ominaisuuksia vehnä-, maissi- ja perunatärkkelyksiin, joiden kautta pyrittiin selvittämään ohratärkkelyksen mahdollisia käyttökohteita elintarviketeollisuudessa. Lisäksi pyrittiin löytämään ohratärkkelykselle elintarvikekäyttökohteita, joissa sillä olisi etulyöntiasema muihin tärkkelyksiin verrattuna.



## II KIRJALLISUUSKATSAUS

### 1 Eri alkuperää olevien tärkkelysten ominaisuudet

Tärkkelystä pystytään eristämään eri kasveista muun muassa viljoista, mukuloista ja juurista. Tärkkelystä muodostuu tärkkelyssynteessin kautta entsyymien ohjaamana. Tärkkelys koostuu tärkkelysmyyristä ja niiden koko ja koostumus vaikuttavat tärkkelyksen ominaisuuksiin, esimerkiksi liisteröitymiseen, tärkkelysgeelin vahvuuteen ja synereesiin. Ohra-, vehnä-, maissi- ja perunatärkkelyksien välillä on eroja muun muassa tärkkelysmyyristä, komponenttien pitoisuuksissa ja teknologisissa ominaisuuksissa. Tärkkelysgeelien ominaisuuksia voidaan tutkia eri menetelmillä esimerkiksi RVA:lla (Rapid Visco Analyser) ja DSC:llä (Differential Scanning Calorimetry).

#### 1.1 Tärkkelyksen koostumus

Tärkkelysmyyriä koostuvat pääasiassa amyloosista ja amylopektiinistä. Amyloosia ja amylopektiiniä on natiivissa tärkkelyksessä yleensä 98–99 % kuivapainosta, minkä lisäksi myyristä on pieniä pitoisuuksia proteiineja, lipidejä (sisältäen fosfolipidit ja vapaat rasvahapot) ja fosfaattimonoestereitä. Amyloosi ja amylopektiini eroavat ominaisuuksiltaan ja niiden pitoisuudet vaikuttavat tärkkelyksen ominaisuuksiin. Myös proteiinit, lipidit ja fosfaattimonoesterit vaikuttavat tärkkelyksen ominaisuuksiin huomattavasti pienistä pitoisuuksista huolimatta.

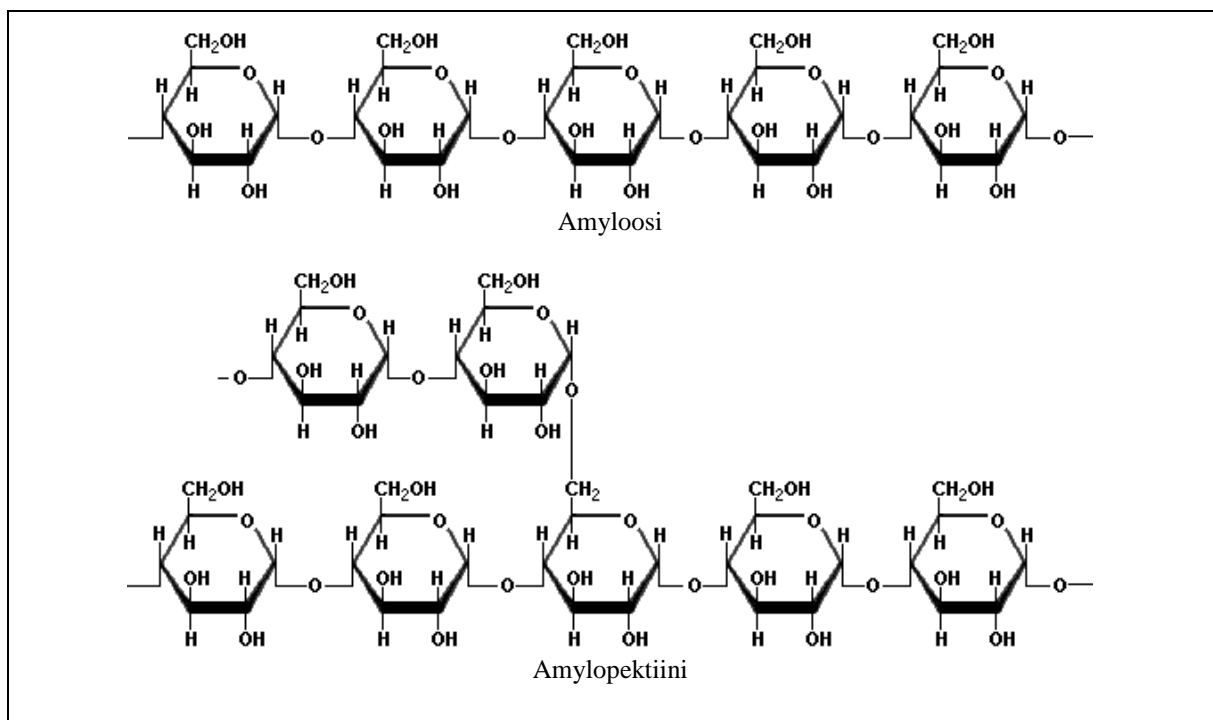
##### 1.1.1 Amyloosi

Tärkkelyksiä, joissa ei ole amyloosia kutsutaan termillä ”*waxy starch*” eli vahatärkkelys (Thomas ja Atwell 1997). Useimmat tärkkelykset sisältävät amyloosia 20–30 % (BeMiller ja Huber 2007). On myös tärkkelyksiä, jotka sisältävät tavallista enemmän amyloosia, jopa yli 50 %.

Vehnän ja ohran isot ja pienet tärkkelysmyyriä eroavat toisistaan rakenteellisesti ja toiminnallisilta ominaisuuksiltaan. Ohran pienet tärkkelysmyyriä ovat pyöreitä ja isot sen sijaan ovaaleja sen sijaan vehnän pienet tärkkelysmyyriä ovat linssimäisiä ja isot pyöreitä (Jane 2009). Pienissä myyristä on enemmän lyhytketjuisia amylopektiinejä ja vähemmän

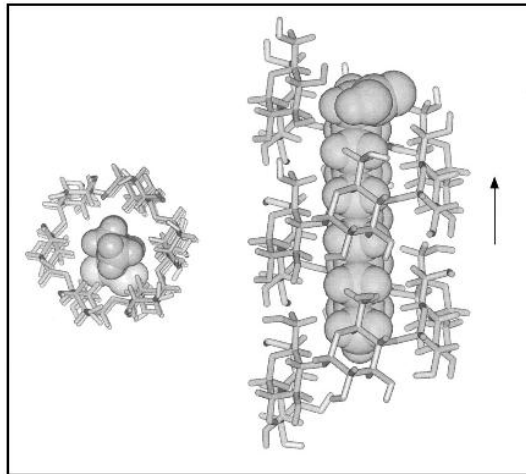
keski- tai pitkäketjuisia amylopektiinejä (Copeland ym. 2009). Pitkäketjuinen amylopektiini muodostaa vahvemman geelin liisteröityessään kuin lyhytketjuinen (Jane ja Chen 1992).

Amyloosi on lineaarinen polymeeri, joka koostuu  $\alpha$ -D-glukooseista, jotka ovat kiinni toisissaan  $\alpha$ -1,4 sidoksilla (kuva 1). Amyloosin molekyylipaino vaihtelee 80,000 ja 1,000,000, molekyylipaino riippuu kasvista, lajista ja jyvän kypsyydestä (Delcour ja Hosney 2010a). Merkittäviä eroja amyloosin molekyylimassojen välillä mukula- ja viljatärkkelysten välillä ei ole (Shamekh 2002). Amyloosin määrä vaihtelee jyvässä, riippuen muun muassa jyvän kypsyydestä ja kasvilajista (Galliard ja Bowler 1987).



**Kuva 1.** Amyloosin ja amylopektiinin kemialliset rakenteet. Ylhäällä amyloosi ja alapuolella amylopektiini.

Amyloosiketjut ovat usein kierteisiä (Thomas ja Atwell 1997). Vedyt ovat kierteen sisäpuolella ja tekevät amyloosimolekyyleistä hydrofobisia. Amyloosin pitkä ja haarautumaton rakenne antaa sille kyvyn muodostaa komplekseja jodin, orgaanisten alkoholien tai rasvahappojen kanssa (Delcour ja Hosney 2010a). Amyloosi-lipidi-komplekseja on myös natiivissa tärkkelyksessä ja viljatärkkelysten vapaat rasvahapot voivat muodostaa lisää amyloosi-lipidi -komplekseja liisteröitymisen aikana (kuva 2). Songin ja Janen (2000) mukaan amyloosi-lipidi -kompleksit ja vapaat amyloosit vaikuttavat tärkkelyksen liisteröitymisominaisuuksiin alentaen viskositeettiä.



**Kuva 2.** Amyloosiketju on usein spiraalinmuotoinen, joka mahdollistaa kompleksin muodostamisen vapaiden rasvahappoketjujen kanssa (Buléon ym. 1998).

### 1.1.2 Amylopektiini

Natiivit tärkkelysjiyvät sisältävät amylopektiiniä 70–80 %. Amylopektiini on haarautunut polymeeri (kuva 1). Se koostuu amyloosin tapaan  $\alpha$ -D-glukooseista, jotka ovat linkittyneet  $\alpha$ -1,4 -sidoksilla ja glukoosiketjut ovat kiinni  $\alpha$ -1,6 -sidoksella (taulukko 1). Amylopektiinin koko vaihtelee 2,000:n ja 200,000 glukoosiyksikön välillä ja on molekyylinä suurempi kuin amyloosi (Delcour ja Hosney 2010a). Amylopektiinin molekyylipaino vaihtelee 60,000 ja 3,000,000 välillä, se on yksi suurimmista molekyyleistä luonnossa (BeMiller ja Huber 2007).

**Taulukko 1.** Amyloosin ja amylopektiinin ominaisuuksia (Thomas ja Atwell 1997)

Ominaisuus	Amyloosi	Amylopektiini
Muoto	lineaarinen	haarautunut
Sidos	$\alpha$ -1,4	$\alpha$ -1,4 ja $\alpha$ -1,6
Molekyylipaino	<0,5 million	50–500 million
Filmi	vahva	heikko
Geelin muodostus	kiinteä	ei geeliydy

Amyloosin tapaan amylopektiiniketjut voivat olla kierteen muodossa (Thomas ja Atwell 1997). Amylopektiinin haarautuneen rakenteen ja ison molekyylikoon vuoksi amylopektiini hidastaa uskityymistä ja geelin muodostusta, geeliä ei välttämättä muodostu ollenkaan. Vahatärkkelykset, jotka eivät sisällä amyloosia lainkaan, eivät muodosta geeliä ja ovat rakenteeltaan venyviä. Amylopektiinillä on korkea vedensidontakyky ja se uskityy hitaammin kuin amyloosi (Shamekh 2002). Amyloosi sen sijaan geeliytyy nopeasti, mikä riippuu vesipitoisuudesta (mitä suurempi vesipitoisuus sitä paremmin geeliytyy). Amylopektiinin molekulaarinen rakenne ja järjestäytyminen vaikuttavat tärkkelyksen

toiminnallisuuteen. Amyloosipitoisuus ja amylopektiiniketjujen pituus vaikuttavat tärkkelyksen liisteröitymisominaisuuksiin esimerkiksi geelitymiseen ja vedensidontakykyyn (Jane ym. 1999). Viljatärkkelyksessä amylopektiiniketjut ovat lyhyempiä kuin mukulatärkkelyksissä, mikä on osa syy perunatärkkelyksen nopeaan turpoamiseen liisteröitymisen aikana.

### 1.1.3 Tärkkelyksen muut komponentit

Amyloosin ja amylopektiinin lisäksi tärkkelykset sisältävät pieniä pitoisuuksia muita komponentteja (taulukko 2). Niihin lasketaan muun muassa proteiinit, lipidit, pentosaanit ja mineraalit (Baldwin 2001). Näistä eniten tärkkelyksen liisteröitymisominaisuuksiin vaikuttavat proteiinit ja lipidit.

**Taulukko 2.** Tärkkelysjuvästen kemiallinen koostumus % kuiva-aineesta.

Tärkkelys	Lipidit (%)	Proteiinit (%)	Tuhka (%)	Fosfori (%)
Ohratärkkelys	0,7 <sup>c</sup>	0,56 <sup>d</sup>	0,15 <sup>c</sup>	0,06 <sup>c</sup>
Vehnätärkkelys	0,9 <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>	0,2 <sup>b</sup>	0,00 <sup>a</sup>
Maissitärkkelys	0,8 <sup>a</sup>	0,35 <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup>	0,00 <sup>a</sup>
Perunatärkkelys	0,1 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>	0,08 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> BeMiller ja Huber 2007

<sup>b</sup> Swinkels 1985a

<sup>c</sup> Vasanthan ja Bhatta 1996

<sup>d</sup> Czuchajowska ym. 1998

Proteiinit Tärkkelysjuväsen proteiinipitoisuuteen lasketaan proteiinit, peptidit, amidit, aminohapot, nukleiinihapot ja entsyymit (Swinkels 1985b). Endospermin proteiinit voidaan jakaa kahteen ryhmään. Ensimmäinen ryhmä sisältää vesiliukoisia proteiineja, jotka eivät ole tärkkelysjuvässä (Borén ym. 2003). Toisen ryhmän proteiinit ovat tärkkelysjuvässä. Nämä voidaan jakaa vielä kahteen ryhmään; niihin, jotka ovat imeytyneet juvästen pintaan ja niihin, jotka ovat sitoutuneet tiukasti juväseen, joko pintaan ja/tai niiden sisälle. Pintaproteiinit voidaan erottaa tärkkelyksestä suolaliuoksella ja sisäiset proteiinit natriumdodekyylisulfaatilla (SDS) tai emäsluoksella (Thomas ja Atwell 1997). Pintaproteiinien uskotaan olevan löysemmin kiinni kuin sisällä olevien proteiinien, joiden uskotaan olevan kiinni kovalenttisillä sidoksilla amyloosi-amylopektiini rakenteessa. Viljojen isojen tärkkelysjuväsen rakenne on huokoinen, huokoiset ulottuvat juväsen pinnalta sisälle (Pérez ja Bertoft 2010). Huokosten sanotaan olevan täynnä proteiineja, myös perunatärkkelyksellä.

Tärkkelysten proteiinipitoisuus vaihtelee riippuen siitä, mistä kasvista se on eristetty (taulukko 2) (BeMiller ja Huber 2007). Perunatärkkelyksessä on vähän proteiineja verrattuna viljatärkkelyksiin. Viljatärkkelykset sisältävät jäännösproteiineja, jotka antavat viljatärkkelyksille jauhoisen suutuntuman ja hajun sekä taipumuksen vaahtoutua.

Tärkkelysjiyvät ovat proteiinimatriisien ympäröimiä, mutta proteiineja esiintyy myös jyvän sisällä. Tärkkelysten erotusprosessin vaiheet, kuten märkäjauhatus, fraktiointi ja puhdistusprosessi vaikuttavat tärkkelysjiyvän proteiinikoostumukseen. Vehnätärkkelys eristetään märkäjauhatuksella, jossa valmistetaan taikina ja tärkkelys pestään pois. Märkäjauhatuksessa erottuu suurin osa vehnätärkkelyksen puroindoliineista ja muista proteiineista. Friabiliinit ovat proteiineja joihin puroindoliinit a ja b kuuluvat (Giroux ja Morris 1998). Friabiliini on markkeriproteiini jyvän pehmeysasteelle, joka vaikuttaa jauhatukseen ja leivontaan. Pehmeä jyvä jauhautuu helposti ja tärkkelys ei vahingoitu jauhatuksen aikana (Shivus ym. 2005). Darlingtonin ym. (2000) mukaan ohratärkkelyksessä on hieman enemmän puroindoliineja kuin vehnätärkkelyksessä. Tutkimuksen mukaan ohratärkkelyksen puroindoliinit olivat tiukemmin kiinni kuin vehnätärkkelyksessä, ohratärkkelykseen jäi 20 % puroindoliineista. Tärkkelysjiyvän pinnalla olevat proteiinit erottuivat helposti, sen sijaan jyvän sisällä olevat proteiinit ovat hyvin tiukasti kiinni. Myös isojen ja pienien tärkkelysjiyvän proteiinikoostumukset eroavat toisistaan (Maningat ym. 2009). Isoissa tärkkelysjiyvissä on isoja proteiineja (115, 140 ja 145 kDa), joita ei esiinny pienissä tärkkelysjiyvissä. Isot proteiinit 60–150 kDa ovat tärkkelysjiyvän sisällä ja pienet 5–60 kDa:n kokoiset proteiinit ovat jyvän pinnalla (Shivus ym. 2005).

Lipidit Tärkkelysjiyvässä suurin osa lipideistä on konsentroitunut jyvän alkioon. Endospermissä esiintyviä lipidejä kutsutaan tärkkelyslipideiksi (Thomas ja Atwell 1997). Tärkkelysjiyvässä lipidit esiintyvät amyloosi-lipidi -komplekseina ja lipidipitoisuus vaikuttaa tärkkelyksen fysikaalisiin ja aistinvaraisiin ominaisuuksiin (Morrison 1988). Lineaariset tärkkelysmolekyylit (amyloosi) muodostavat kierteisiä verkkorakenteita polaaristen rasvahappojen kanssa (Shamekh ym. 1998; Swinkels 1985b; Whistler ja BeMiller 1997). Viljojen amyloosi-lipidi -kompleksit ehkäisevät tärkkelysjiyvän turpoamista ja liukoisuutta. Natiivin viljatärkkelyksen amyloosi-lipidi -rakenne on stabiili, mutta se pystytään hajottamaan 125 °C:een avulla, jolloin tärkkelys saadaan liukoiseen muotoon (Thomas ja Atwell 1997; Swinkels 1985b). Tärkkelyslipidien hapettumisen seurauksena muodostuu epämiellyttäviä makuja (Swinkels 1985a). Viljatärkkelyksille tyypillistä on raa'an viljan maku (Swinkels

1985b). Sen sijaan peruna- ja vahatärkkelyksissä sivumakuja on vähemmän pienen lipidi- ja proteiinipitoisuuden vuoksi.

Vain viljatärkkelykset sisältävät paljon sisäisiä lipidejä lysofosfolipidejä ja vapaita rasvahappoja (Whistler ja BeMiller 1997). Vehnä-, ohra- ja ruistärkkelykset sisältävät lähes pelkästään lysofosfolipidejä ja maissitärkkelyksessä suurin osa on vapaita rasvahappoja (taulukko 3) (Shamekh ym. 1998). Vehnä- ja perunatärkkelyksellä on enemmän pintalipidejä kuin maissitärkkelyksellä (White ja Weber 2003). Viljatärkkelykset sisältävät runsaasti lipidejä verrattuna perunatärkkelykseen (taulukko 3). Viljatärkkelykset sisältävät lipidejä 0,7-0,9 % kuivapainosta (taulukko 4). Perunatärkkelys sisältää sen sijaan vain noin 0,1 % lipidejä ja nekin ovat tärkkelysjyväsien pinnalla olevia lipidejä. Maissitärkkelyksessä suurin osa lipideistä on vapaita rasvahappoja 51–62 %, lysofosfolipidejä on 24–46 % (Whistler ja BeMiller 1997). Maissitärkkelyksen lisäksi esimerkiksi kaura- ja riisitärkkelykset sisältävät paljon vapaita rasvahappoja (White ja Weber 2003). Pienissä jyväsissä suurin osa lipideistä on sijoittunut tärkkelysjyväsien sisälle ja sisäisten lipidien pitoisuus on pienissä jyväsissä korkeampi kuin isoissa (Vasanthan ja Ratnajothi 2009). Tärkkelyksen lipidien määrä korreloi positiivisesti amyloosipitoisuuden kanssa, esimerkiksi vahamaississa lipidipitoisuus on hyvin alhainen (0,2 %) (Whistler ja BeMiller 1997). Lipidit voivat aiheuttaa ongelmia maissitärkkelyksen käytölle, koska sillä on taipumus härskiintyä säilytyksen aikana (Swinkels 1985b). Maissitärkkelys pilaantuu nopeammin kuin vehnä-, ohra- tai ruistärkkelys johtuen lipidien eroavaisuuksista. Maissitärkkelys sisältää eniten polytyydyttyneitä rasvahappoja, jotka ovat alttiita hapettumaan (Blaszczak ym. 2003).

**Taulukko 3.** Tärkkelyksien rasvahappo ja lysofosfolipidipitoisuuksia (mg lipidiä/ 100 g kuivapainosta). Perunan vähäisen lipidipitoisuuden vuoksi sitä ei ole sisällytetty taulukkoon (Morrison 1988).

Tärkkelys	Vapaat rasvahapot	Lysofosfolipidit	Lipidipitoisuus
Ohra	31–51	630–984	675–924
Vehnä	84	845	929
Maissi	376–529	183–344	613–821

Tärkkelyksien korkea lipidipitoisuus heikentää tärkkelyksen laatua ja ominaisuuksia. Lipidit vähentävät vedensidontakykyä, turpoamiskapasiteettia ja tärkkelyksen liukoisuutta, lisäksi ne nostavat liisteröitymislämpötilaa (Swinkels 1985a). Fosfolipidit vaikuttavat tärkkelysgeelin sameuteen (Pérez ja Bertoft 2010). Perunatärkkelyksessä sen sijaan on pääasiassa fosfaattimonoestereitä, jotka saavat aikaan tärkkelysgeelin kirkkauden ja korkean viskositeetin. Lipidit vaikuttavat myös leivontaominaisuuksiin (Dubreil ym. 1998). Erityisesti

pooliset lipidit (fosfolipidit ja glykolipidit) parantavat leivän tilavuutta, sen sijaan poolittomat lipidit (triglyseridit ja vapaat rasvahapot) pienentävät sitä.

**Taulukko 4.** Tärkkelysten ominaisuuksia

Ominaisuus	Ohra	Vehnä	Maissi	Peruna
Liisteröitymislämpötila °C	51-60 <sup>a</sup>	51-60 <sup>a</sup>	62-72 <sup>a</sup>	58-65 <sup>b</sup>
Taipumus geeliytyä	korkea <sup>b</sup>	korkea <sup>b</sup>	korkea <sup>b</sup>	medium/matala <sup>b</sup>
Suhteellinen viskositeetti		matala <sup>b</sup>	medium <sup>b</sup>	erittäin korkea <sup>b</sup>
Geelin väri	läpinäkymätön <sup>b</sup>	läpinäkymätön <sup>b</sup>	läpinäkymätön <sup>b</sup>	läpinäkyvä <sup>b</sup>
Maku	viljainen (hieman) <sup>b</sup>	viljainen (hieman) <sup>b</sup>	viljainen (hieman) <sup>b</sup>	vähäinen <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Delcour ja Hosney 2010a

<sup>b</sup>BeMiller ja Huber 2007

Fosfaatit Kaikki kaupalliset tärkkelykset sisältävät pieniä määriä fosforia. Fosfori voi olla tärkkelyksissä eri muodossa, esimerkiksi fosfolipideinä tai fosfaattimonoestereinä (Jane 2009). Perunatärkkelyksessä tuhkan määrä on suhteessa fosfaattiryhmien määrään ja viljatärkkelyksillä tuhkan määrä on suhteessa fosfolipidien määrään. Fosfaattimonoestereillä on hyvin erilaisia vaikutuksia tärkkelysten ominaisuuksiin. Fosfaattiesteriryhmät antavat amylopektiinille lievän negatiivisen varauksen, mikä vaikuttaa perunatärkkelyksen äkilliseen turpoamiseen (BeMiller ja Huber 2007). Lisäksi ne vaikuttavat perunatärkkelysgeelin korkeaan viskositeettiin, kirkkauteen ja vähäiseen uuskitetytymiseen. Perunatärkkelys sisältää fosfaattimonoestereitä 0,09 %. Myös viljatärkkelykset sisältävät fosfaattimonoestereitä, mutta niiden määrä on hyvin pieni (Jane 2009). Pienissä tärkkelysjuväsissä on enemmän fosfaattimonoestereitä kuin suurissa ja suurin osa fosfaattimonostereistä sijaitsee tärkkelysjuvästen sisällä. Tärkkelyksen kiteytyneissä kohdissa on enemmän fosfaattimonoestereitä, joka viittaa siihen, että ne ovat vähintään 9 glykosyilyyksikön päässä amylopektiinin haarautumiskohdasta.

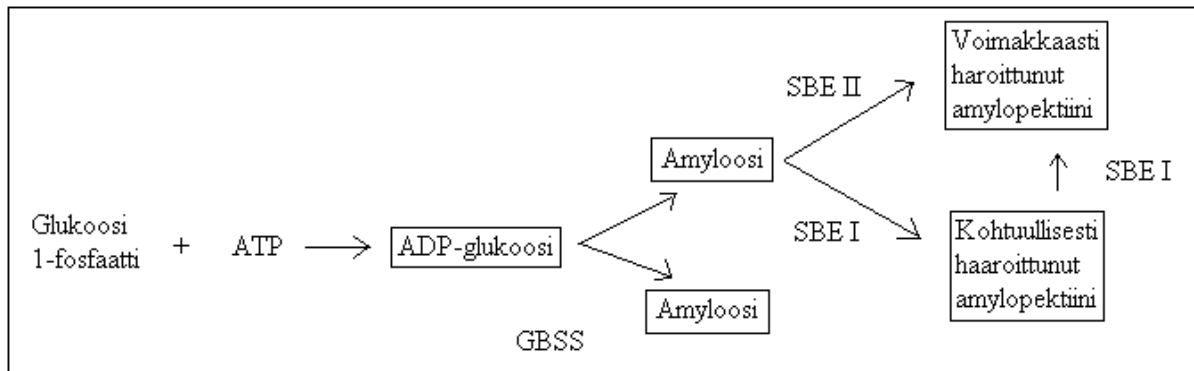
Perunatärkkelys on ainoa kaupallisista tärkkelyksistä, joka sisältää huomattavan määrän kemiallisesti sitoutuneita fosfaattimonoesteriryhmiä, jotka ovat sitoutuneita amylopektiiniin (Jane 2009). Fosfaattiesteriryhmät antavat perunatärkkelyksen amylopektiinille polyelektrolyyttisiä ominaisuuksia vesiliuoksessa. Varautuneiden fosfaattimonoesteriryhmien molemminpuolinen poistovoima saa molekyylit turpoamaan. Fosfaattimonoesterit ovat kiinni kovalenttisin sidoksin.

## 1.2 Tärkkelyksen synteesi ja rakenne

Tärkkelystä esiintyy jyvissä, lehdissä, mukuloissa ja juurissa (Dennis ja Blakely 2000). Tärkkelys on tärkein varastohiilihydraatti kasveissa. Jyvissä ja siemenissä tärkkelyssynteesi tapahtuu kasvavissa endospermin soluissa, amyloplasteissa (muissa kasvin osissa kloroplasteissa). Kasvi pilkkoo varastotärkkelyksen entsyymien avulla käytettävään muotoon. Sakkarooosi hydrolysoidaan monosakkarideiksi, fruktoosiksi ja glukoosiksi. Tärkkelyksen synteesiä ohjaa pääasiassa ADP-glukoosipyrofosforylaasi, tärkkelykseen sitoutuneet entsyymit (GBSS), haaroittavat entsyymit (starch branching enzyme, SBE) ja tärkkelyssyntaasit. Entsyymeistä esiintyy isomuotoja, jotka osallistuvat myös tärkkelyssynteesiin.

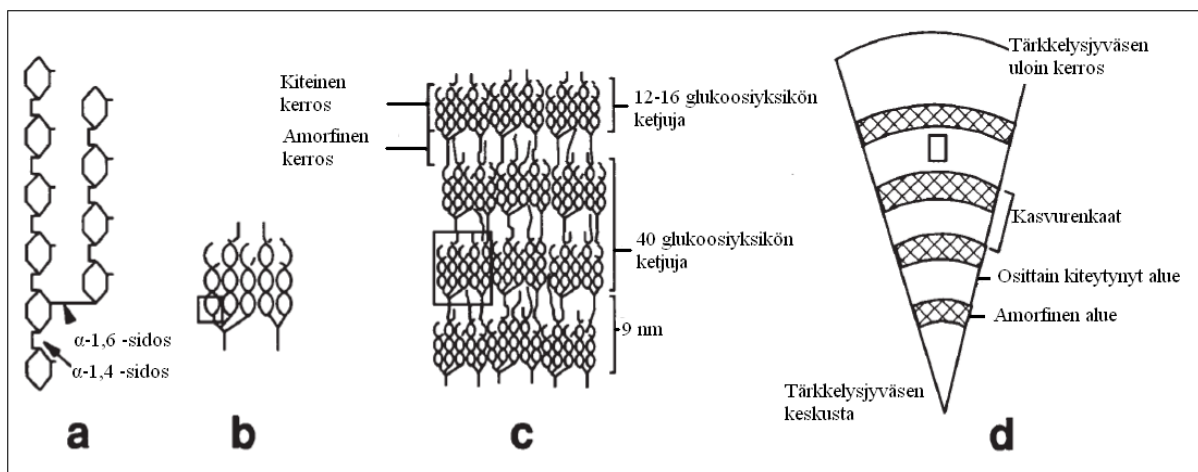
Tärkkelyssynteesi voi edetä eri tavoin entsyymien kontrolloimana ja ohjaamana (kuva 3) (Thomas ja Atwell 1997). Tärkkelyssynteesi alkaa amyloosin ja amylopektiinin synteesistä, jotka aktivoituvat glukoosista (ADP-glukoosi) (Dennis ja Blakely 2000). Tärkkelyssynteesissä glukoosimolekyylit kiinnittyvät pelkistävään päähän ja muodostavat amyloosin tai amylopektiiniketjun  $\alpha$ -1,4 -sidoksella. Tärkkelyssyntaasi on entsyymi, joka katalysoi adenosiini-difosfaattiglukoosin ja kasvisolun D-glukopyranoosin reaktiivisen muodon tuotantoa kasvavaan amyloosiketjuun (Dennis ja Blakely 2000). Haarautunut amylopektiini muodostuu haarauttavien entsyymien avulla, jotka katalysoivat  $\alpha$ -1,4 -glukaaniketjujen tuotantoa ja liittävät ne yhteen  $\alpha$ -1,6 -sidoksella. Haarauttavia entsyymejä (SBE) on kahdenlaisia (I ja II), jotka eroavat spesifisyydellään (kuva 3). Muoto I reagoi amyloosin kanssa ja muoto II muodostaa amylopektiiniä. Amylopektiinin haarat kasvavat tärkkelysjyväsien kehittyessä. Dennis ja Blakeley (2000) uskovat molempien isomuotojen olevan tarpeellisia tärkkelysjyväsien kehittymisen kannalta.





**Kuva 3.** Amylopektiinin ja amyloosin synteesi. Tärkkelyssyntaasi ja tärkkelykseen sitoutunut entsyymi muodostavat glukoosiyksiköistä amyloosiketjuja. Amyloosista muodostuu amylopektiinimolekyylejä haaroittavien entsyymien isomuotojen (SBE I ja SBE II) avulla. (Dennis ja Blakely 2000)

Tärkkelyssynteesi on monimutkainen prosessi ja siksi amyloosi- ja amylopektiinipolymeerit vaihtelevat koon ja rakenteen suhteen riippuen kasvista ja sen metabolisista vaatimuksista. Nämä eroavaisuudet eri tärkkelysten välillä mahdollistavat niiden monipuolisen käytön elintarvikkeiden ainesosana.

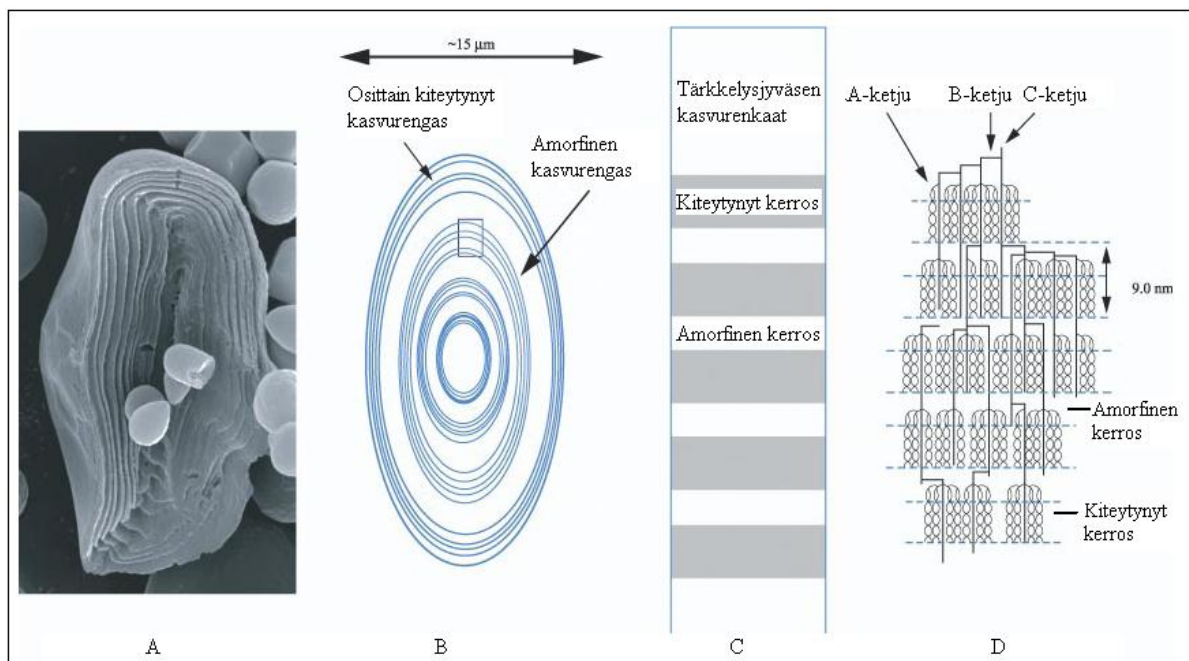


**Kuva 4.** Tärkkelysjyvän rakenne. (a) Amylopektiinimolekyylin kaksi haaraa, jossa näkyy yksittäiset glukoosimolekyylit (b) Yksittäinen amylopektiinirykelmä, josta näkyy kuinka vierekkäiset haarat, muodostavat kaksoiskierteen. (c) Rykelmät muodostavat amorfinen tai kiteisen kerroksen. (d) Tärkkelysjyvän osio, josta näkyy osittain kiteytyneet alueet, jotka koostuvat amorfisesta ja kiteytyneestä materiaalista sekä kiteytynyt alue. (Smith ym. 1997)

Synteesin kautta tärkkelys on järjestäytynyt jyväsiksi (Dennis ja Blakely 2000). Tärkkelysjyvät sisältävät kasvurenkaita, joiden määrä lisääntyy jyvän kasvaessa. Tärkkelysjyvän molekyyliketjut ovat asettuneet jyvän säteen suuntaisesti siten, että ei-pelkistynyt pää osoittaa kohti jyvän pintaa (Smith ym. 1997). Tärkkelysjyväsissä vaihtelee kiteytynyt kerros ja amorfinen kerros, jotka muodostavat jyvään kasvurenkaat, jotka kaikki ovat paksuudeltaan 9 nm (kuvat 4 ja 5). Glukoosiyksiköt ovat α-1,6 tai α-1,4 -sidoksilla kiinni toisissaan (kuva 4). Amorfinen kerros sisältää molekyyliketjun haarakohtia ja kiteytynyt

kerros kiertyneitä molekyyliketjuja. Kerrosten uskotaan vaikuttavan ketjujen järjestäytymiseen ryhmittymiksi (engl. cluster), mikä taas johtuu erimittaisista amylopektiiniketjuista.

Amylopektiinimolekyylin haarautuneet ketjut jakautuvat rykelmiin (Jane ym. 2010). Haarautuneet amylopektiinimolekyylit voivat organisoitua A-ketjuihin, joiden pelkistävässä päässä on kiinni B-ketju tai C-ketju (kuva 5). B-ketjun pelkistyneessä päässä on kiinni toinen B-ketju tai C-ketju, jossa voi olla kiinni muita B- ja A-ketjuja. Ainoastaan C-ketjussa on vapaa pelkistävä pää. A-ketjut ovat yleensä lyhyitä ja yhden ryhmän/rykelmän kokoisia. B-ketjut ovat erimittaisia, B<sub>1</sub>-ketjut ovat yhden rykelmän kokoisia, B<sub>2</sub>-ketjut ovat kahden rykelmän kokoisia, B<sub>3</sub>-ketjut ovat kolmen rykelmän kokoisia ja niin edelleen. Haarautuneiden amylopektiiniketjujen pituus riippuu mistä kasvista tärkkelys on peräisin. Tämä kontrolloi tärkkelyksen kiderakenteen polymorfista muotoa, liisteröitymistä, liistautumista ja uuskiertymisominaisuuksia.



**Kuva 5.** Tärkkelysjiyväsien rakenne. (A) Tärkkelysjiyväsien poikkileikkaus (B) Tärkkelysjiyväsien koko on noin 15 μm ja se koostuu kiteytyneistä ja amorfisista kasvurenkaista (C) Tärkkelysjiyväsien kasvurenkaat (D) Molekyyliketjujen rakenne, toistuvan kerroksen koko on 9 μm (Ball ym. 2003).

### 1.3 Jyväskoko ja muoto

Synteesin jälkeen tärkkelys järjestäytyy jyväsiksi joiden koko vaihtelee viljalajeittain (taulukko 5) (Delcour ja Hosney 2010a). Tärkkelysjiyväsien koko vaihtelee 1 μm ja 100 μm. Ohran, vehnän ja rukiin jyväsiä on kahden kokoisia; suuria (A) ja pieniä (B) (taulukko 5)

(Copeland ym. 2009; Delcour ja Hoseney 2010a). Isot ja pienet tärkkelysjiyväset eroavat fysiokemiallisilta ominaisuuksiltaan, esimerkiksi synereesin suhteen. Tärkkelysjiyvästen ominaisuudet vaihtelevat myös ohralajikkeesta riippuen, mikä voi johtua lipidipitoisuuksien eroavaisuuksista (Vasanthan ja Bhatta 1996). Lajikkeiden väliset erot tärkkelysjiyväsissä ovat suurempia kuin erot pienten ja suurten tärkkelysjiyvästen välillä, johtuen pienten tärkkelysjiyvästen vähäisestä määrästä suhteessa isoihin tärkkelysjiyväsiin (Delcour ja Hoseney 2010a). Tärkkelysjiyväset voivat esiintyä yksittäin tai ryhmittymänä ja ne eroavat toisistaan koon lisäksi myös muodon suhteen (kuva 6).

**Taulukko 5.** Tärkkelysjiyvästen ominaisuuksia.

Ominaisuus	Ohra	Vehnä	Maissi	Peruna
Tärkkelystyyppi <sup>c</sup>	vilja	vilja	vilja	mukula
Jyväskoko (µm)	20–25 (A) <sup>a</sup> 2–6 (B) <sup>a</sup>	20–35 (A) <sup>a</sup> 2–10 (B) <sup>a</sup>	15 <sup>a</sup>	5–100 <sup>b</sup>
Tärkkelysjiyväsen muoto	pyöreä (A) <sup>a</sup> soikea (B) <sup>a</sup>	linssimäinen (A) <sup>a</sup> pyöreä (B) <sup>a</sup>	pyöreä, tahkomainen <sup>a</sup>	soikio <sup>c</sup>
Amyloosi % kuivapainosta	21–24 <sup>d</sup>	25–29 <sup>d</sup>	25–28 <sup>d</sup>	18–21 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Delcour ja Hoseney 2010a

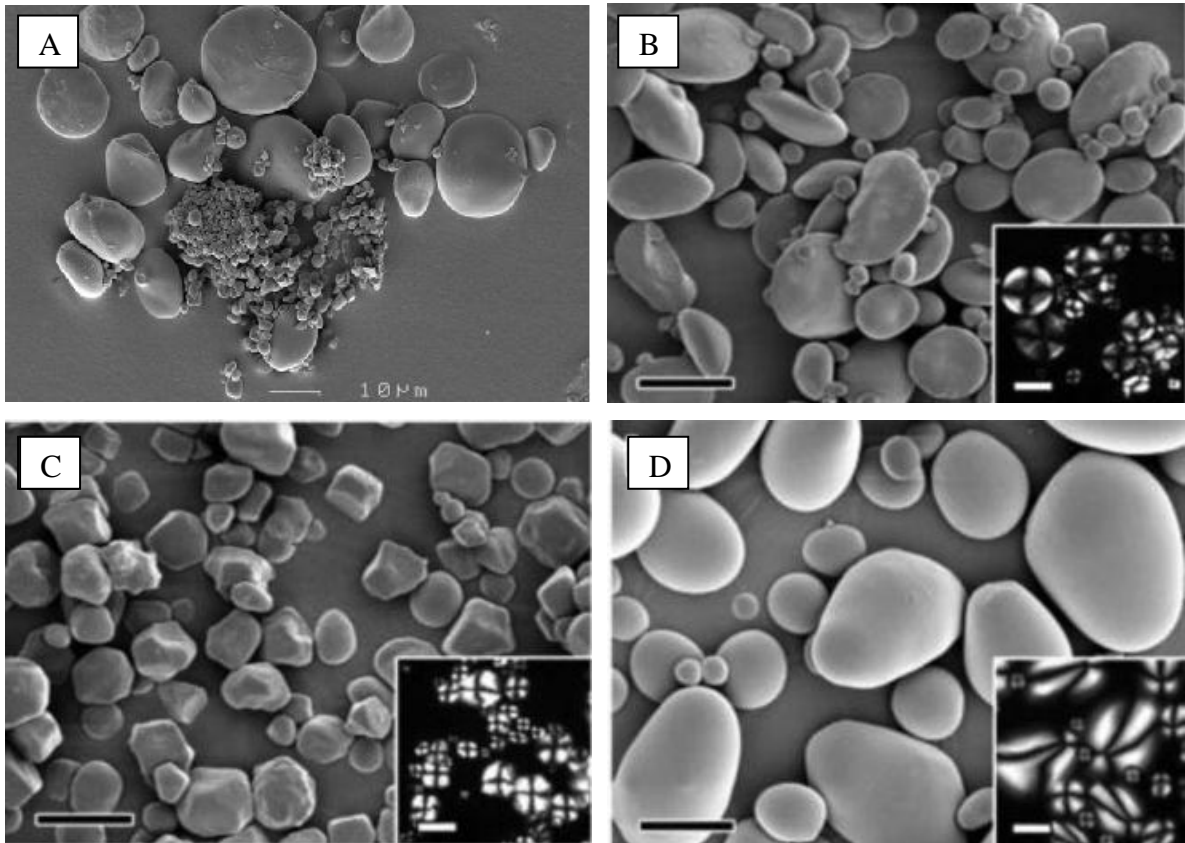
<sup>b</sup>BeMiller ja Huber 2007

<sup>c</sup>Swinkels 1985a

<sup>d</sup>Buléon ym. 1998

Vehnässä esiintyy kahden kokoisia tärkkelysjiyväsiä, pieniä (2–10 µm) ja isoja (20–35 µm) (Delcour ja Hoseney 2010a). Ohran tärkkelysjiyväset ovat samaa luokkaa (pienet 2–6 ja isot 20–25). Vehnän pienet tärkkelysjiyväset ovat muodoltaan pyöreitä ja isot linssimäisiä, ohrassa puolestaan pienet ovat soikeita ja isot pyöreitä (Swinkels 1985b). Maissin tärkkelysjiyväset ovat keskikokoisia ja muodoltaan pyöreitä tai monikulmaisia. Perunan tärkkelysjiyväset ovat sen sijaan ovaalin mallisia ja niissä on rengasmaisia juonteita (Swinkels 1985b). Perunatärkkelyksen jyväset ovat isoimpia kooltaan verrattuna muihin kaupallisiin tärkkelyksiin, riisin tärkkelysjiyväset ovat pienimpiä. Pienet tärkkelysjiyväset (0,3–3µm) aggregoituvat usein rykelmiksi (kuva 1A).

Isot ja pienet tärkkelysjiyväset eroavat toisistaan koon lisäksi myös muilta ominaisuuksiltaan. Linin ym. (2001) mukaan amyloosin ja amylopektiinin suhde ja amylopektiinin haarauneiden ketjujen pituus korreloivat tärkkelysjiyväsen koon ja kokojakauman kanssa ohran genotyypeissä. Isoissa tärkkelysjiyväsissä on enemmän amyloosia kuin pienissä.



**Kuva 6.** Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettuja kuvia eri kasvien tärkkelysjuväsistä (A) ohra (Regina ym. 2010), (B) Vehnä (Pérez ja Bertoft 2010), (C) Maissi (Pérez ja Bertoft 2010) ja (D) peruna (Pérez ja Bertoft 2010). Osissa kuvissa näkyy myös Maltan risti, kuvat on otettu polarisoidulla valomikroskoopilla. Kaikissa kuvissa oleva viiva 10  $\mu\text{m}$ .

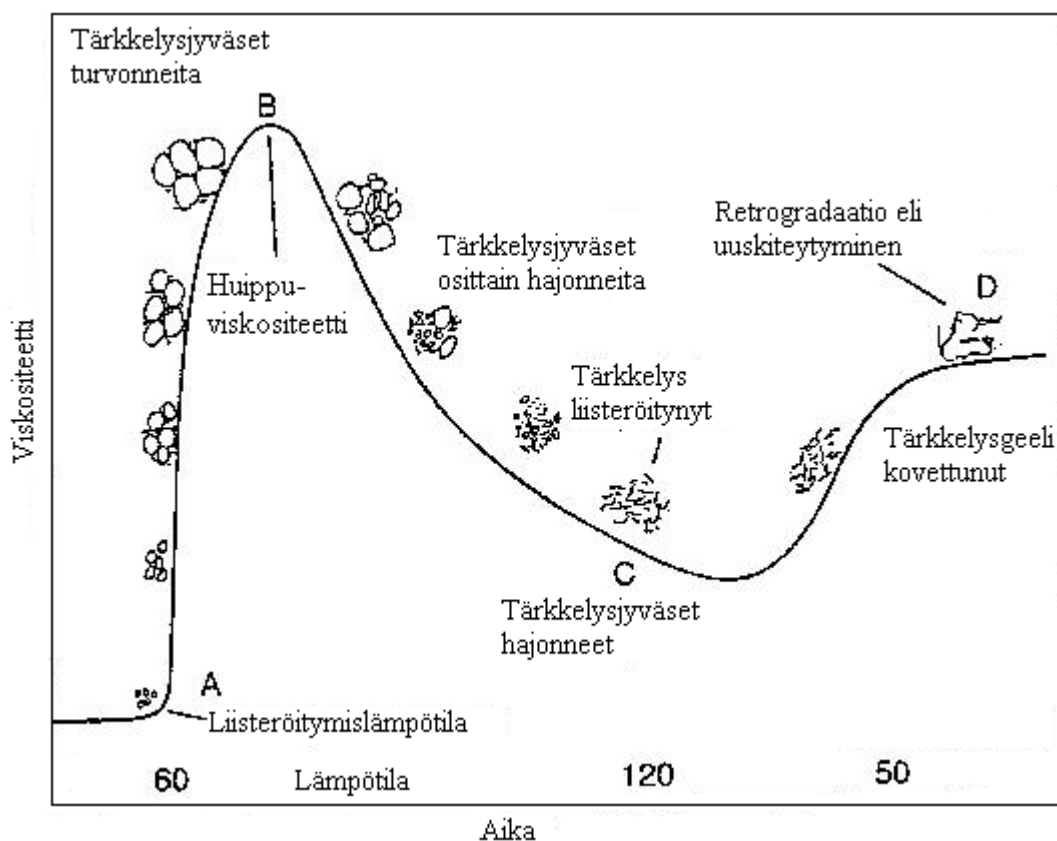
## 2 Tärkkelysten teknologiset ominaisuudet

Tärkkelykset voidaan jakaa kolmeen ryhmään; ensimmäiseen ryhmään kuuluvat mukulat (peruna), juurekset (tapioka, nuolijuuri ja bataatti) ja ydin (sago), toiseen ryhmään kuuluvat viljat (maissi, vehnä, sorghum, riisi) ja kolmanteen ryhmään ”vahatärkkelykset” (vahamaissi, vahasorghum ja vahariisi) (Swinkels 1985b). Kaikkien näiden ryhmien tärkkelykset eroavat ominaisuuksiltaan, mutta vahatärkkelysten ja juuresten fysikaaliset ominaisuudet ovat samankaltaisia.

### 2.1 Liisteröityminen

Tärkkelyksen kyky muodostaa viskoosi geeli, on sen yksi tärkeimmistä ominaisuuksista elintarvikekäyttöä ajatellen. Tärkkelyksen ollessa kosketuksissa lämpimän veden kanssa, vesimolekyylit tunkeutuvat tärkkelysjuväsiin, minkä seurauksena tärkkelysjuväset turpoavat irreversiibelisti (kuva 7, A) (Delcour ja Hoseney 2010a). Tärkkelyksen liisteröityminen on seurausta vetysidosten rikkoutumisesta poly-(1 $\rightarrow$ 4)-glukaanien välistä (Blanshard 1987).

Liisteröitymisessä tärkkelysjiyvät menettävät niiden kiteisen järjestyksen (Copeland ym. 2009). Kun tärkkelysjiyviä kuumennetaan vedessä, saavutetaan piste, jossa kahtaistaitteisuus häipyy eli Maltan risti katoaa polarisoidussa valossa ja tämä reaktio laajentaa nopeasti tärkkelysjiyvän (Swinkels 1985b). Jyvän turpoaa edelleen verkostoksi, joka on yhdessä ehjien misellien voimin. Lisäksi amyloosimolekyylejä vuotaa jyvästä nestefaasiin ja viskositeetti nousee huippuunsa (kuva 7, B), jolloin jyvät ovat hyvin turvonneita. Ensimmäisessä vaiheessa liisteröitymistä, misellit hajoavat lyhyiksi, jolloin ne kestävät korkeaa lämpötilaa pidempään. Kun seoksen lämpötila pysyy samana ja sekoitusta jatketaan, alkaa turvonneet tärkkelysjiyvät hajota muodostaen viskoosin kolloidisen dispersion turvonneista jyvän paloista, hydratoituneista tärkkelysaggregaateista ja liuenneista molekyyleistä (kuva 7, C). Hajonneet tärkkelysjiyvät kovettuvat, minkä seurauksena viskositeetti nousee (kuva 7, D).

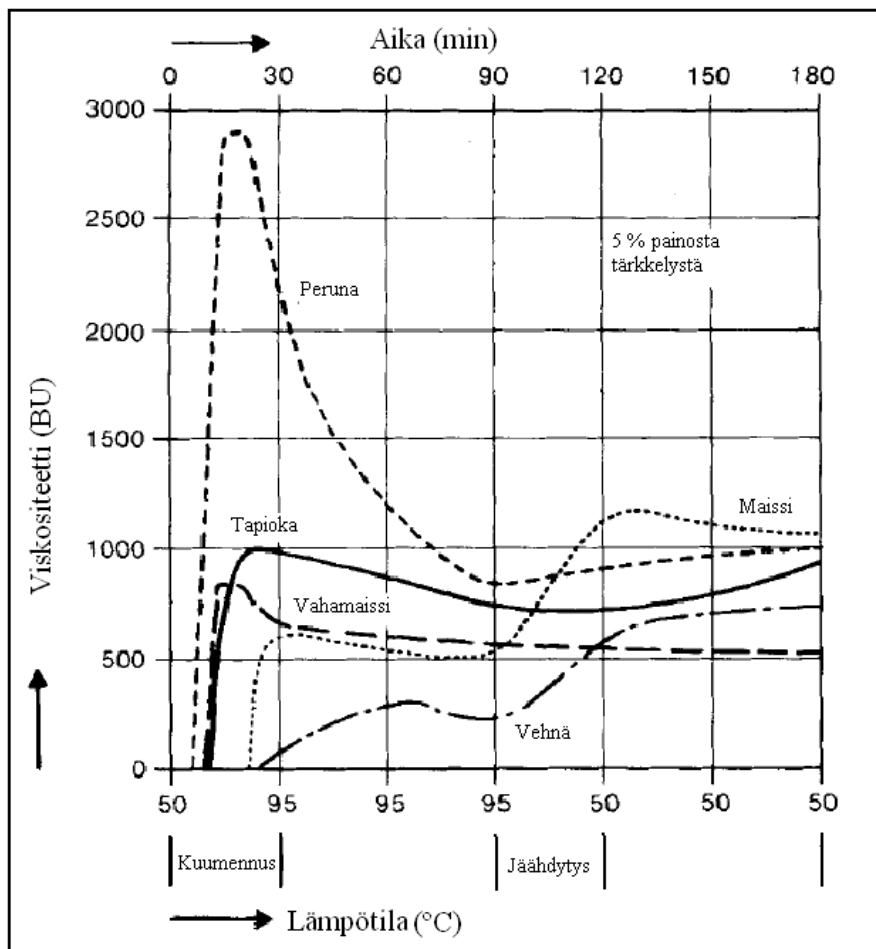


**Kuva 7.** Tärkkelysgeelin viskositeetti kuumennettaessa ja jäädytettäessä.

Tärkkelysjiyvät eivät liukene kylmään veteen vetysidosten takia, joita muodostuu suoraan yksittäisten tärkkelysmolekyylien alkoholiryhmien kanssa tai epäsuorasti vesisiltojen välityksellä. Vetysidosten voimat ovat heikkoja, mutta niitä on paljon ja sen takia tärkkelys ei

liukene kylmään veteen. Tärkkelysjyväset turpoavat vähän kylmässä vedessä, noin 10–15 %, mutta turpoaminen on palautuvaa ja kuivatessa jyväset kutistuvat alkuperäiseen muotoonsa.

Maissin tärkkelysjyväset turpoavat hitaasti, koska amyloosi-lipidi -kompleksit hidastavat sitä (Swinkels 1985b). Lipidien eristäminen mahdollistaisi maissitärkkelyksen vapaamman turpoamisen. Perunatärkkelys sen sijaan turpoaa nopeasti ja paljon jo melko matalassa lämpötilassa, mikä indikoi heikkoja sisäisiä sidoksia (kuva 8). Ohran ja vehnän suuret tärkkelysjyväset eivät turpoa yhtä paljon kuin B-jyväset, mikä voi johtua B-jyvästen pienemmästä amyloosipitoisuudesta (Vasanthan ja Bhatta 1996). Pienet jyväset liisteröityvät matalammassa lämpötilassa kuin isot. Lisäksi lämpötila, jossa saavutetaan huippuviskositeetti, on korkeampi isoihin tärkkelysjyväsiin verrattuna (Blanshard 1987). Korkea turpoamiskapasiteetti on yhteydessä tärkkelysjyväsissä olevien polymeerien suhteelliseen epäjärjestykseen. Pienet tärkkelysjyväset ovat kuitenkin kiteytyneempiä kuin isot ja vehnän pienillä tärkkelysjyväsillä on taipumus turvota enemmän liistautumisolosuhteissa.



**Kuva 8.** Kaupallisten tärkkelysten liisteröitymisominaisuuksia (Swinkels 1985b)

Yksi liisteröitymiseen vaikuttavista tekijöistä on amyloosin ja amylopektiinin suhde (Fredriksson ym. 1997). Turvonneet jyväset sisältävät suurimmaksi osaksi amylopektiiniä, koska lineaarinen amyloosi diffundoituu ulos turvonneesta jyvästä ja muodostaa jatkuvan faasin jyvästen ulkopuolelle. Jyvästen turpoamiseen ja liisteröitymiseen natiivissa viljatärkkelyksessä vaikuttaa jyvästen sisäiset lipidit. Tärkkelyksen amyloosipitoisuus on jyvästen turpoamiskapasiteettiin eniten vaikuttava tekijä (Tester ja Morrison 1990). Amyloosipitoisuuden lisäksi myös lipidit vaikuttavat inhiboivasti tärkkelysjyvästen turpoamiseen (Sasaki ja Matsuki. 1998). Pitkät amylopektiinimolekyyliketjut lisäävät tärkkelysjyvästen turpoamiskykyä, esimerkiksi perunatärkkelys sisältää pitkiä amylopektiiniketjuja ja turpoaa hyvin voimakkaasti. Perunatärkkelys liisteröityy matalammassa lämpötilassa kuin viljatärkkelykset (kuva 8) (Swinkels 1985b).

### 2.1.1 Uuskiteytyminen eli retrogradaatio

Uuskiteytymisellä eli retrogradaatiolla tarkoitetaan liisteröityneiden tärkkelysmolekyylien uudelleenkiteytymistä. Kuuman tärkkelysgeelin jäähtyessä muodostuu kiinteä viskoelastinen geeli (Biliaderis 2009). Uuskiteytymiseen vaikuttavat tärkkelyksen alkuperä, konsentraatio, säilytyslämpötila ja muut komponentit (Fredriksson ym. 1997). Lipidit ja lyhyet amylopektiiniketjut rajoittavat uuskiteytymistä. Uuskiteytymistä edistää matala lämpötila ja korkea tärkkelyskonsentraatio, myös neutraali pH on eduksi (Swinkels 1985b). Uuskiteytymistä ei tapahdu jos pH on alle 2 tai yli 10. Anioni- ja kationisuolat sekä kalsiumnitraatti hidastavat uuskiteytymistä.

Uuskiteytyminen on amyloosimolekyylien uudelleen järjestäytymistä. Amyloosi on suurin uuskiteytymiseen vaikuttava komponentti; se kiteytyy paljon nopeammin kuin amylopektiini (Whistler ja BeMiller 1997). Uuskiteytymisen indikaattorina toimii tärkkelyksen viskositeetti kun tärkkelysgeeli on jäähtynyt 95 °C:sta 50 °C:een. Viljatärkkelykset uuskiteytyvät nopeammin kuin perunatärkkelys, vahatärkkelykset sen sijaan uuskiteytyvät hitaimmin. Maissitärkkelys uuskiteytyy melko nopeasti kuten muutkin viljatärkkelykset, koska amyloosipitoisuus (28 %) on melko korkea ja amyloosimolekyylien koko on melko pieni. Myös korkea lipidipitoisuus (0,6 %) vaikuttaa uuskiteytymiseen sitä nopeuttaen. Perunatärkkelyksellä uuskiteytyminen tapahtuu hitaasti, koska sillä on alhaisempi amyloosipitoisuus (noin 21 %).

Tärkkelysgeelien uuskitetyymisellä on erilaisia vaikutuksia: viskositeetti kasvaa, geeli sameutuu, muodostuu ei-liukenevia kalvoja kuumalle geelille, liukenemattomien tärkkelyspartikkeleiden sakeutuminen, geelien muodostus ja veden synereesi tärkkelysgeelistä (Swinkels 1985b). Monet laatuvirheet elintarvikkeissa ovat seurausta uuskitetyymisestä, esimerkiksi leivän vanheneminen sekä keittojen ja kastikkeiden saostuminen (Whistler ja BeMiller. 1997). Leipä muuttuu kiinteämmäksi ja leivän tuoreus häviää. Leipä alkaa uuskitetyä heti kypsennyksen jälkeen ja siihen vaikuttavat leivontaprosessi ja säilytysolosuhteet.

## 2.2 Viskositeetti

Tärkkelys-vesi -seoksen lämpötilan noustessa tärkkelysjiyväset alkavat hajota ja lisäävät tärkkelyksen viskositeettia (Swinkels 1985b). Viskositeetin kasvu jatkuu kunnes saavutetaan huippuviskositeetti (engl. peak viscosity). Vehnätärkkelyksellä on matala huippuviskositeetti liisteröityessään. Huippuviskositeetti kuvaa, kuinka hyvin tärkkelys toimii sakeuttajana. Kun keittämistä ja sekoitusta jatketaan kuumassa lämpötilassa, turvonneiden tärkkelysjiyvästen koossapitävät voimat heikkenevät ja muodostunut geeli hajoaa. Turvonnut tärkkelysjiyvänen hajoaa ja häviää (engl. thin out) sekoituksen seurauksena. Viskositeetin kasvu jäähtymisen seurauksena on uuskitetyymisen mitta. Perunätärkkelyksen viskoosi rakenne hajoaa nopeasti verrattuna viljatärkkelyksiin. Perunätärkkelyksellä on nopea ja jyrkkä viskositeetin kasvu ja huippuviskositeetti on huomattavasti korkeampi kuin viljatärkkelyksillä. Maissitärkkelyksellä on melko matala huippuviskositeetti, koska jiyvät ovat vain kohtuullisesti turvonneet.

Perunätärkkelyksen geeli on viskositeetiltään kaikkein korkein muihin tärkkelyksiin verrattuna, mikä johtuu perunätärkkelyksen sisältämisestä fosfaattiryhmistä (Swinkels 1985b). Perunätärkkelyksen rakenne on koossapysyvä, viskoelastinen, syinen, juokseva ja kumimainen. Viljatärkkelykset ovat puolestaan helposti hajoavia, lyhyitä, pehmeitä tai voidemaisia. Peruna-, juures- ja vahatärkkelyksien geeli on kirkkaampi kuin viljatärkkelysten (Whistler ja BeMiller 1997). Geelin kirkkaus riippuu dispersion olomuodosta ja taipumuksesta uuskitetyä. Viljatärkkelysten geelejä kuvataan usein läpinäkymättömiksi ja sameiksi, kun taas perunätärkkelyksen geeli on läpikuultava, kirkas tai läpinäkyvä (taulukko 6).



**Taulukko 6.** Tärkkelysgeelien ominaisuuksia (Swinkels 1985b)

Tärkkelys	Viskositeetti	Väri	Leikkausvoimat	Uuskiteytyminen
Maissi	keskitasoinen	läpinäkymätön	keskitasoinen	korkea
Vehnä	keskitasoinen, matala	läpinäkymätön	keskitasoinen	matala
Peruna	erittäin korkea	läpikuultava	keskitasoinen, matala	keskitasoinen

Tärkkelysgeelin viskositeettia voidaan vähentää mekaanisella sekoituksella, joka rikkoo turvonneita tärkkelysjiyväsiä (Swinkels 1985b). Perunatärkkelysgeeli valmistuu nopeasti ja rikkoutuu helposti. Viljatärkkelykset sen sijaan muodostavat hitaasti geelin ja kestävät kohtuullisesti sekoitusta. Tärkkelysgeelin ominaisuudet riippuvat tärkkelystyyppistä, tärkkelyksen konsentraatiosta ja kuumennusolosuhteista (lämpötila, pH, kuumennusajat, sekoitusvoimakkuus ja laite ym.). Tärkkelysgeelin tärkeitä ominaisuuksia ovat viskositeetti, rakenne, väri ja leikkausvoimat/kovuus.

### 2.3 Vedensidontakyky

Vedensidontakyky riippuu tärkkelystyyppistä, perunatärkkelyksillä se on parempi kuin viljatärkkelyksillä. Vedensidontakykyyn vaikuttavat monet tekijät, kuten amylopektiinipitoisuus, molekyylien koko sekä tärkkelysjiyvän koko ja muoto. Tärkkelyksien kosteuspitoisuus vaihtelee 6-16 %:n välillä, riippuen tärkkelyksen kuivausprosessista (Moorthy 2002).

Tärkkelysjiyvän liisteröityessä ne turpoavat ja sitovat vettä sisäänsä (Tester ja Karkalas 1996). Tärkkelysten turpoamiskyky riippuu tärkkelysjiyvän vedensidontakyvystä. Kun tärkkelys on kiteisessä muodossa, vetysidokset stabiloivat kaksoiskierteen rakennetta. Vetysidokset hajoavat liisteröitymisen aikana ja ne korvautuvat vetysidoksiin vesimolekyylien kanssa. Kiteisissä kohdissa molekyylit ovat pitkiä, joka stabiloi kaksoiskierrettä.

Veden määrä ja jakautuminen vaikuttavat tärkkelyksen fysikaalisiin sekä kemiallisiin ominaisuuksiin (Blanshard 1987). Kuivassa tärkkelyksessä on 10–17 % vettä ja suurin osa tästä vedestä on hyvin tiukasti sitoutunut rakenteisiin.

### 2.3.1 Synereesi

Synereesi tarkoittaa nesteen erottumista geelistä. Tärkkelysgeelin amyloosimolekyylit asettuvat lomittain ja tekevät kolmiulotteisesta rakenteesta hyvin tiukan puristaen vettä ulos (Whistler ja BeMiller 1997). Synereesi voi tapahtua vasta tärkkelyksen uuskitetytymisen jälkeen, kun tärkkelyksestä on muodostunut kiinteä geeli. Tärkkelysgeelin stabiilius varastoinnin aikana voi olla tärkkelyksen käyttöä rajoittava tekijä. Tärkkelysgeelin epästabiiliuden tunnistaa synereesistä. Nesteen erottumista voidaan vähentää alentamalla säilytyslämpötilaa tai lisäämällä suolaa tai sokeria.

Ohratärkkelyksen jyväskoko vaikuttaa irtoavan nesteen määrään (Tang ym. 2004). Mitä pienempiä tärkkelysjyvät ovat, sitä enemmän nestettä irtoaa. Synereesiin vaikuttaa tärkkelysjyvästen koon lisäksi myös amyloosin ja amylopektiinin suhde. Tärkkelysgeelin stabiiliuteen vaikuttaa myös amylopektiinin molekyyl koko. Kun amylopektiinimolekyylit ovat lyhyitä, geelin stabiilius kärsii.

## 3 Tärkkelyksen tutkimusmenetelmät

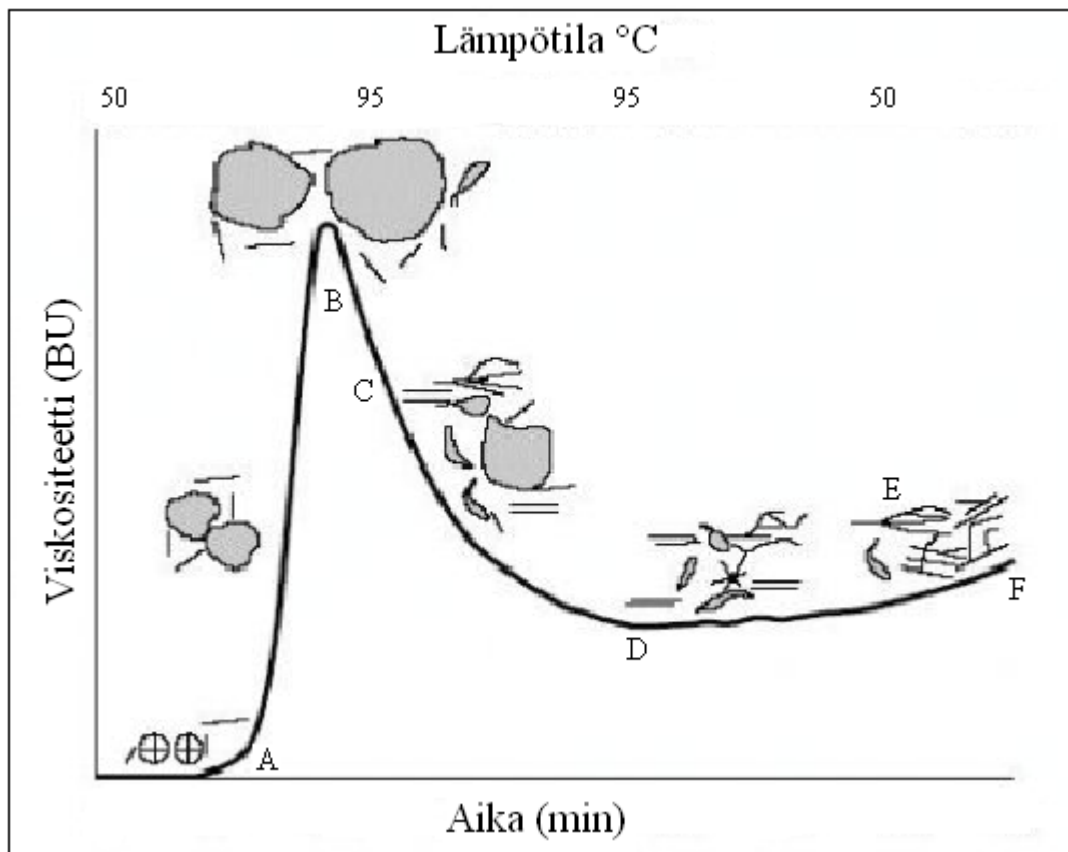
Tärkkelyksien ominaisuuksia ja viskositeetin vaihteluita kuumennuksen aikana vedessä voidaan tutkia muun muassa viskoamylografiilla, RVA:lla (Rapid Visco Analyser) ja DSC:llä (Differential Scanning Calorimetry).

### 3.1 Amylografi ja RVA

Brabender - viskoamylografiilla on perinteisesti mitattu tärkkelyksen liisteröitymisominaisuuksia (Biliaderis 2009). Nykyään käytetään enemmän RVA:ta rutiinimäärittäyksiin. Amylografin ja RVA:n avulla pystytään mittaamaan tärkkelys- tai jauho-vesi -seoksen viskositeettia vaiheittain (Delcour ja Hosken 2010a). Laite mittaa seoksen viskositeettia lämpötilan muuttuessa koko ajan sekoittaen. Lämpötilojen nousut ja laskut tapahtuvat tasaisesti vaiheittain. Lämpötila, jossa viskositeetti alkaa kasvaa kutsutaan liistautumislämpötilaksi (Swinkels 1985b). Maltan risti katoaa lämpötilan noustessa (kuva 9).

Viskoamylografiilla kuumennetaan tärkkelys-vesi -seosta 30 °C:sta 95 °C:een nostaen lämpötilaa 1,5 °C/min (Biliaderis 2009). Lämpötila pysyy 95 °C:ssa, jonka jälkeen seos jäähdytetään 50 °C:een laskien lämpötilaa 1,5 °C/min. Liisteröitymiskäyrästä tulee kaikilla eri

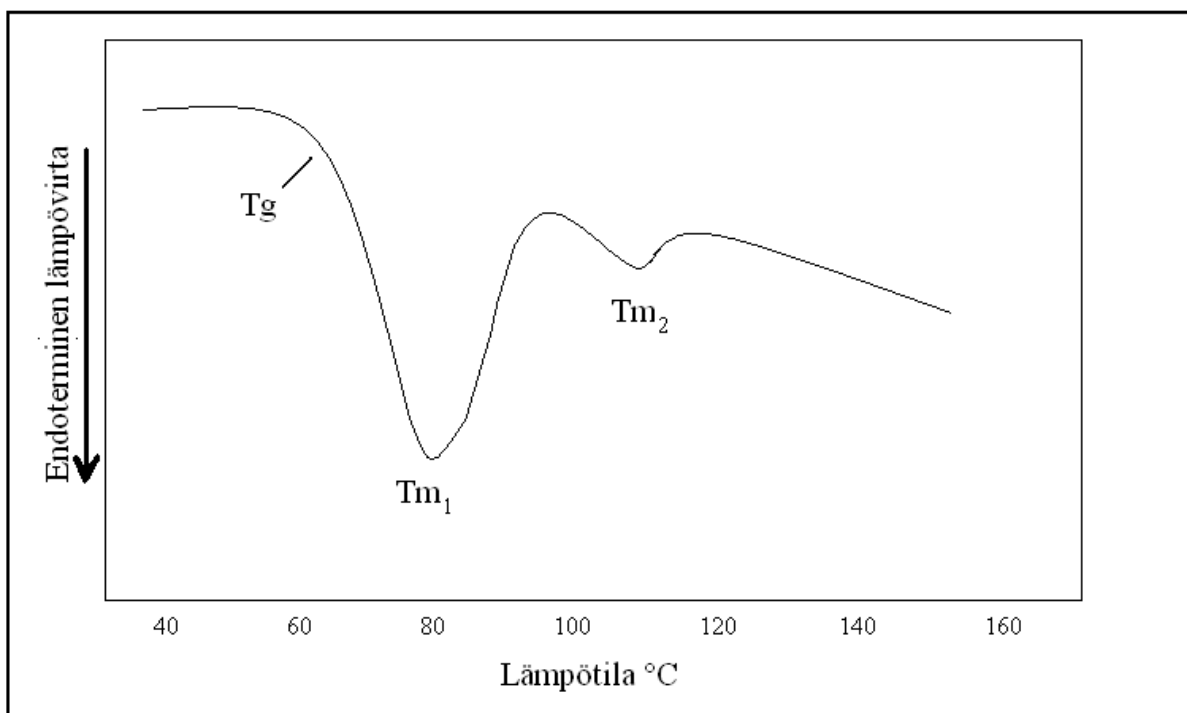
kasveista eristetyillä tärkkelyksillä erilainen. Käyrästä voidaan tunnistaa kuusi pistettä: (a) liistautumislämpötila (geeli alkaa muodostua) (b) huippuviskositeetti (korkein viskositeetti) (c) viskositeetti 95 °C:ssa (d) viskositeetti tunnin jälkeen 95 °C:ssa (geelin stabiilius) (e) viskositeetti 50 °C:ssa (f) viskositeetti tunnin jälkeen 50 °C:ssa (kuva 9).



**Kuva 9.** Tyypillinen viskoamylogrammi liisteröitymisestä.

### 3.2 Termokalorimetrinen menetelmä, DSC

DSC:tä (Differential Scanning Calorimetry) käytetään tärkkelyspolymeerien liisteröitymisen, uus kiteytymisen ja kiteytymisen tarkkailuun (Delcour ja Hosney 2010a). Sen avulla saadaan eroja tärkkelysten rakenteesta ja interaktioista tärkkelyspolymeerien ja muiden komponenttien välillä. Vesi tekee tärkkelyksestä plastisen, se lisää molekyylien liikkuvuutta ensin amorfisissa alueissa, jotka ovat lasimaisia, mutta ei-kiteytyneitä (Whistler ja BeMiller 1997). Kun tärkkelys (sisältäen ainakin 60 % vettä) kuumennetaan lasisiirtymälämpötilaan ( $T_g$ ), tärkkelysjuvästen plastisoituneet amorfiset alueet kokevat faasimuutoksen lasista kumiksi. Energian imeytymistä ei usein voida havaita, koska kiteytyneiden alueiden sulaminen tapahtuu lähes samaan aikaan lasisiirtymän kanssa.



**Kuva 10.** Tyypillinen DSC:llä otettu kuva tärkkelyksen liisteröitymisestä (50 % kuiva-ainepitoisuus).  $T_g$  = lasisiirtymälämpötila,  $T_{m1}$  = sulamisendospermi,  $T_{m2}$  = amyloosi-lipidi kompleksien sulamisendospermi. (Whistler ja BeMiller. 1997)

Kun tärkkelysjiyvästen kahtaistaitteisuus alkaa kadota, piikki alkaa muodostua grammiin (kuva 10) (Delcour ja Hosney 2010a). Alue grammin alapuolella kuvaa energiaa (entalpia  $\Delta H$ ), joka tarvitaan muutokseen järjestäytyneestä tilasta epäjärjestäytyneeseen. Sulamisentalpia ( $T_{m1}$ ) on iso verrattuna lasisiirtymään ( $T_g$ ).

#### 4 Tärkkelyksen eristäminen

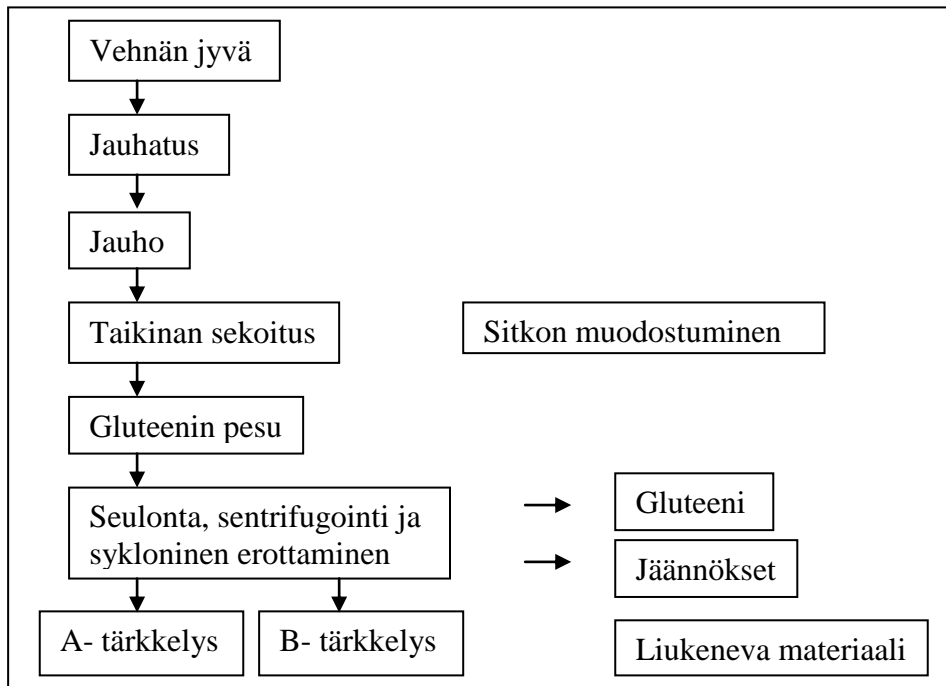
Tärkkelys erotetaan eri menetelmin riippuen tärkkelyksen alkuperästä. Tärkkelys erotetaan usein kuiva- tai märkäjauhatuksen avulla, mutta vehnätärkkelys erotetaan käyttäen kumpaakin menetelmää hyödyksi. Maissitärkkelystä erotetaan kymmenkertainen määrä verrattuna peruna-, vehnä- ja ohratarkkelykseen (Grommers ja van der Krogt 2009).

Vehnän ja ohran tärkkelysjiyväset ovat hyvin samantyyppisiä, mutta niiden erotusprosessit eroavat toisistaan paljon. Maissin, vehnän ja riisin käyttö ylittää muiden viljelykasvien tuotannon, maissi on eniten viljelty vilja maailmassa (Johnson ja May 2003). Peruna on mukulakasvi ja sen tärkkelyksen eristysprosessi ja ominaisuudet eroavat paljon viljatarkkelyksistä.

#### 4.1 Vehnä

Vehnätärkkelys eristetään vehnän jyvistä niin sanotun Martin prosessin avulla, mikä sisältää märkä- ja kuivajauhatuksen (Maningat ym. 2009). Kuivajauhatuksessa erotetaan mekaanisesti jyvän kuori ja alkio endospermistä. Hyvälaatuinen vehnä jauho, joka soveltuu märkäprosessiin sisältää 11 % proteiinia, vähän tuhkaa, ei ollenkaan amylaasia ja tärkkelys ei ole vahingoittunut. Kriittinen vaihe vehnätärkkelyksen erotusprosessissa on sitkon muodostuminen vehnän proteiineista hydrataation seurauksena. Vehnän gluteeni ei liukene veteen ja se saadaan sitko-ominaisuuksien avulla erotettua. Vehnägluteeni pestään ja kuivataan siten, että gluteenin natiivit ominaisuudet eivät kärsi. Gluteenin keräyksen jälkeen jäljelle jää laimeaa tärkkelysmaitoa, joka konsentroidaan. Sentrifugoinnin kautta tärkkelyksestä saadaan A- ja B- tärkkelysjyväset erotettua. B-tärkkelys sisältää epäpuhtauksia, esimerkiksi liukenemattomia soluseinärakenteita. A- ja B-tärkkelysten suhteet riippuvat valmistettavan tuotteen puhtausvaatimuksista. Maissitärkkelyksen erotusprosessissa käytetty sulfiittikäsittely antaa puhtaan lopputuloksen, mutta sitä ei voida käyttää vehnän prosessoinnissa. Tämä johtuu siitä, että se on haitallinen gluteenin toimintakyvyn kannalta. Vehnätärkkelystä käytetään märkänä vehnäsiirapin tekoon, muutoin tärkkelysseos kuivataan.

Prosessissa ei käytetä mitään kemikaaleja, mutta entsyymejä voidaan lisätä tarvittaessa. Entsyymien avulla voidaan parantaa gluteenin erottumista, vähentää prosessointi aikaa ja lisätä lopputuotteen puhtautta ja saantoa.



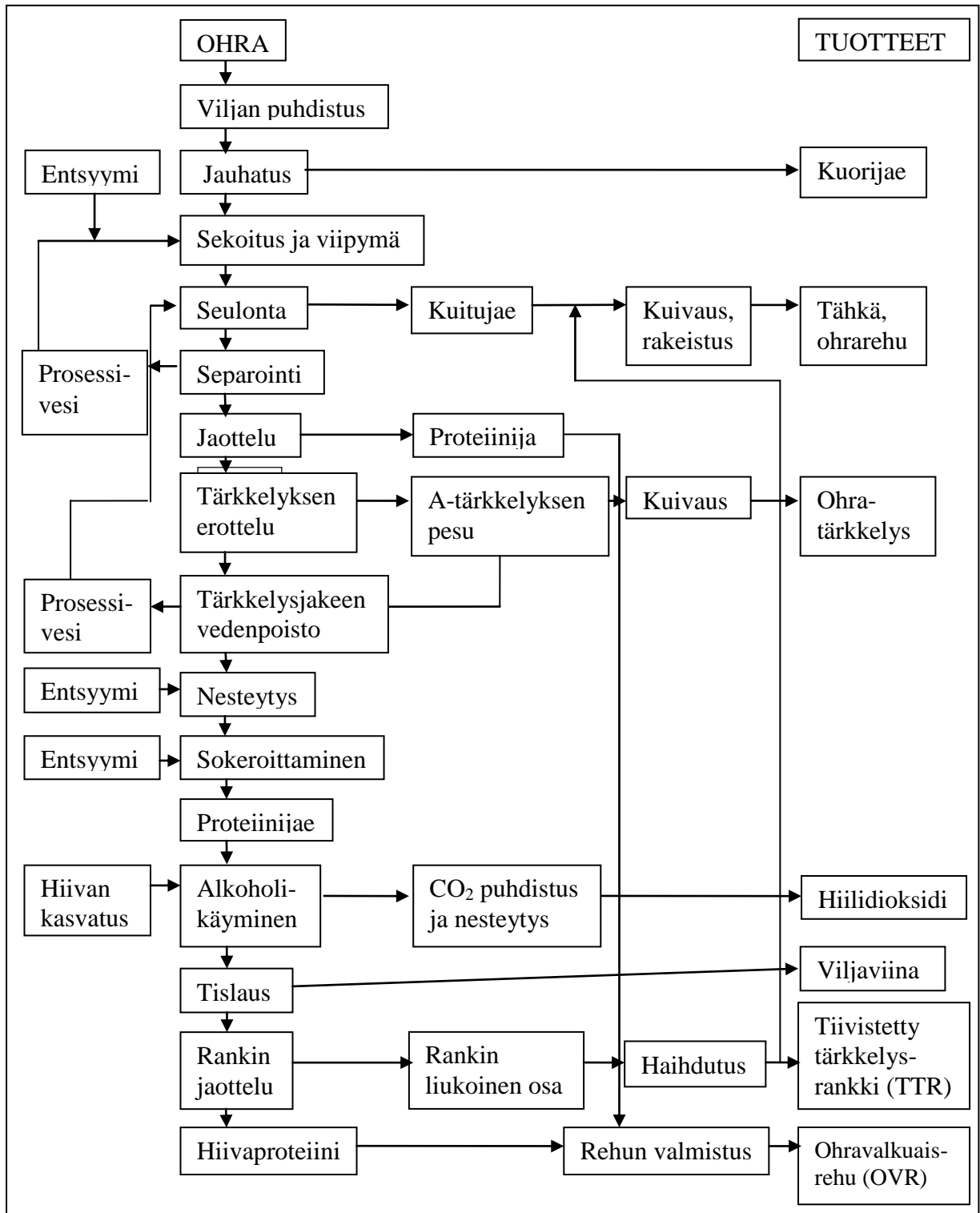
**Kuva 11.** Vehnätärkkelyksen erotusprosessi (Galliard 1987)

#### 4.2 Ohra

Ohratärkkelyksen tuottaminen on maailmanlaajuisesti harvinaista verrattuna maissi-, vehnä-, riisi-, peruna- tai tapiokatärkkelykseen. Suomessa on maailman ainoa ohratärkkelystä tuottava tehdas. Tärkkelyksen valmistukseen käytetty ohra on moni- ja kaksitahoista. Koskenkorvan prosessista saadaan A-tärkkelystä, B-tärkkelystä ja rehuksi meneviä rankkeja (kuva 12).

Suomen Altian tehtaan tärkkelyskapasiteetti on 50 000 tonnia vuodessa. Ohra tuodaan rekoilla Altian tehtaalle, siitä puhdistetaan epäpuhtaudet esimerkiksi kivet ja roskat. Ohra jauhetaan kahdessa vaiheessa; ensimmäisessä jauhatuksessa saadaan erotettua jyvän kuoriosaa ja toisessa jauhatuksessa partikkelikoko saadaan pieneksi. Ohrajauhon sekaan lisätään vettä ja entsyymiä, sellulaasia, jonka avulla tärkkelyksen erotus helpottuu. Seuraavaksi seoksen pH-taso säädetään matalaksi mikrobien inhiboimiseksi. Seulonnan avulla saadaan kuitufraktio erotettua, minkä jälkeen päävirtaus separoidaan tärkkelysjakeeksi, proteiinijakeeksi ja prosessivedeksi kolmivaihedekantterien avulla. Eri tärkkelysjakeet saadaan erotettua hydrosykloneilla. A- ja B-tärkkelys erottuvat keskeisvoiman avulla. B-tärkkelys käytetään viinan valmistukseen ja A-tärkkelys muihin tarkoituksiin muun muassa paperi- ja elintarviketeollisuuteen. Viinan valmistus jatkuu nesteytyksellä, jonka tarkoitus on pilkkoa tärkkelysmolekyylejä. Sokeroinnissa eli mäskäyksessä sokerointientsyymi pilkkoo edelleen tärkkelysmolekyylejä jolloin saadaan glukoosia. Valmis mäski käytetään kaskadikäymisessä

etanoliksi. Tislaus tapahtuu 5 pääkolonnissa, joista 2 ensimmäistä on mäskin vahvistus kolonneja.



**Kuva 12.** Koskenkorvan prosessi

#### 4.2.1 Entsyymit sivutuotteena

Ohratärkkelyksen valmistusprosessissa voidaan erottaa sivujakeita, kuten  $\beta$ -amylaasia (MacGregor ym. 1999). Entsyymit ovat proteiineja ja siksi hyvin alttiita muun muassa lämpötilan ja pH:n muutoksille. Kasveissa tärkkelys toimii energiavarastona ja kasvin entsyymit pilkkovat sen käytettävään muotoon. Entsyymejä käytetään esimerkiksi panimoteollisuudessa, missä  $\alpha$ - ja  $\beta$ -amylaasia käytetään tärkkelyksen hydrolysoimiseen. Entsyymit toimivat mäsäyksen aikana ja hajottavat tärkkelyksen maltoosiksi. Entsyymit pilkkovat beta-glukaania, jolloin sokeripitoisen nesteen eli vierteen viskositeetti laskee huomattavasti ja mäskin siivilöinti helpottuu.

$\beta$ -amylaasi  $\beta$ -amylaasia esiintyy kasveissa kuten ohrassa, vehnässä, soijapavussa ja bataatissa (Lundgard ja Svensson 1987).  $\beta$ -amylaasia on tärkkelysendospermin sub-aleuroni-kerroksessa, jossa se on asettunut tärkkelysjyväsiin inaktiivisessa muodossa. Lisäksi pieniä määriä  $\beta$ -amylaasia on varastoitunut alkiokilpeen (*scutellum*).  $\beta$ -amylaasilla on monta muotoa, isoentsyymejä, jotka lisäävät varauksen voimakkuutta ja kokoeroja. Tiolit vaikuttavat molekyylien sisäisien disulfidisidosten muodostumiseen, tiolien molekyylien välisiin varauksiin sekä muiden proteiinien, kuten z-proteiinien tuottamia heterodimeerien kanssa.  $\beta$ -amylaasi on eksoentsyymi, joka pilkkoo sidoksia tärkkelyksen ei-pelkistyvistä päästä ja rikkoo joka toisen  $\alpha$ -1,4 -sidoksen (Delcour ja Hosney 2010b).

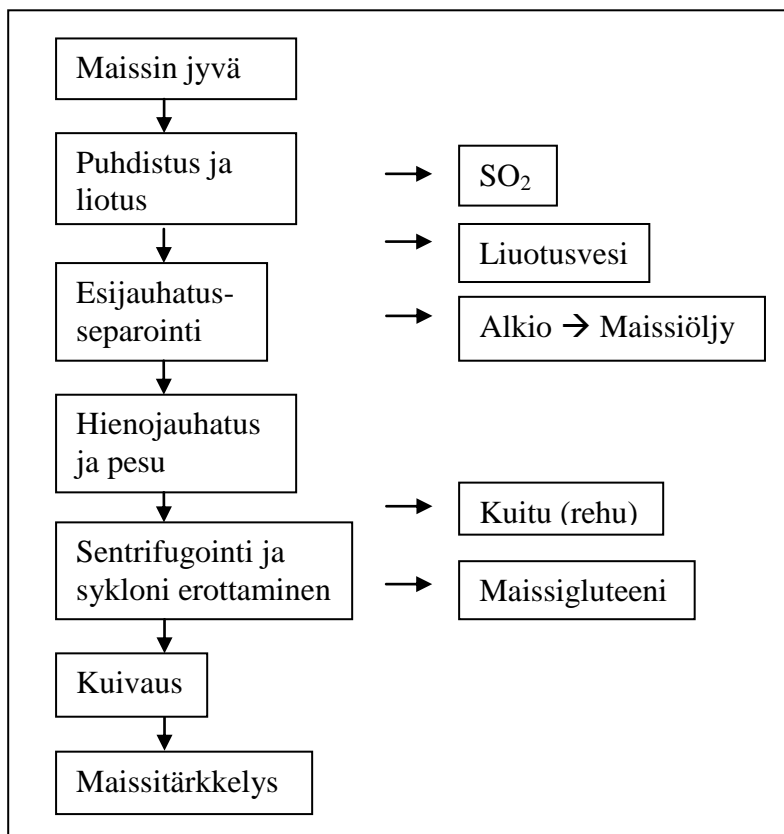
$\beta$ -amylaasia voidaan eristää kokonaisesta jyvistä ilman, että jyvää tarvitsee rikkoa (Lehmussaari ja Mansikkamäki 1984). Teknologia on patentoitu Suomessa vuonna 1984. Bakteerit pystyvät myös tuottamaan  $\beta$ -amylaasia, mutta tällä menetelmällä se ei ole yhtä puhdasta kuin ohran jyvistä eristetty.  $\beta$ -amylaasi säilyy (säilyttää aktiivisuutensa) olosuhteista riippuen, 0–10 °C:ssa vähintään vuoden ja 20–25 °C:ssa vähintään kolme kuukautta.  $\beta$ -amylaasia käytetään maltoosisiirappien valmistuksessa, joissa on alhainen glukoosipitoisuus. Siirapeissa on myös paljon trisakkarideja, entsyymi on hidas pilkkomaan sidoksia verrattuna  $\alpha$ -amylaasiin (White ja Johnson 2003). Entsyymi pilkkoo lineaarisen tärkkelysketjun ei-pelkistävän pään. Alhainen glukoosipitoisuus on haluttu ominaisuus tietynlaisiin tuotteisiin, kuten leivonnaisiin.

$\beta$ -amylaasia esiintyy kahdessa eri muodossa; sitoutuneena ja vapaana (Lundgard ja Svensson 1987). Vapaana oleva entsyymi on eristettävissä jauhosta suolaliuoksella. Disulfidisidoksilla proteiineihin sitounut  $\beta$ -amylaasi, voidaan eristää käyttäen tioli tai papaijapitoisia puskureita.



### 4.3 Maissi

Maissitärkkelys erotetaan maissista märkäjauhatusprosessissa, samalla prosessissa erottuu muita jakeita, kuten kuitua ja gluteenia (kuva 13) (Johnson ja May 2003). Maissin prosessoinnissa tärkeä vaihe on jyvän liotus (Eckhoff ja Watson 2009). Liotus ei tapahdu pelkässä vedessä vaan veteen on lisätty rikkidioksidia. Lisäksi veden pitää virrata tietyllä nopeudella, tietyssä lämpötilassa ja pH:ssa. Lisätty rikkidioksidi irrottaa tärkkelysjyvästen pinnalla olevat proteiinit (Johnson ja May 2003). Rikkidioksidi antaa *Lactobacillus*-bakteerille hyvät olosuhteet fermentoinnissa, joka tuottaa maitohappoa liotusveteen ja hajottaa sokereita pienemmiksi. Liotuksen jälkeen alkio erottuu märästä seoksesta hankautumalla levyjauhatuksessa.



**Kuva 13.** Maissitärkkelyksen erotusprosessi (Johnsson ja May 2003)

Esijauhatuksen ja separoinnin jälkeen seos jauhetaan hienommaksi ja tärkkelys-proteiini-seoksesta erotetaan kuitu (Eckhoff ja Watson 2009). Kun kuitu on erotettu pesulla, erotetaan tärkkelys ja proteiini (maissigluteeni) toisistaan. Tässä vaiheessa tärkkelyksen seassa on noin 5–8 % proteiinia, riippuen maissin alkuperäisestä proteiinipitoisuudesta. Tärkkelys ja proteiini erotetaan sentrifugoimalla, jolloin kellertävä maissiproteiini jää tärkkelyksen päälle. Syklonien avulla erotetaan tärkkelykseen jäänyt proteiini. Prosessista saatu maissigluteeni

sisältää 68–75 % proteiinia ja noin 25 % tärkkelystä sekä pieniä pitoisuuksia kuitua, lipidejä ja kivennäisaineita (Loy ja Wright 2003).

Prosessista saatu tärkkelys-vesi -seos jatkokäsitellään riippuen sen käyttökohteesta (Eckhoff ja Watson 2009). Lopputuote voidaan kuivata ja myydä modifioimattomana maissitärkkelyksenä. Tärkkelys voidaan myydä myös fysikaalisesti tai kemiallisesti modifioituna. Lisäksi tärkkelys voidaan hydrolysoida osittain tai kokonaan D-glukoosiksi, josta voidaan valmistaa esimerkiksi etanolia fermentoimalla.

#### 4.3.1 Maissitärkkelyksestä etanolia polttoaineeksi

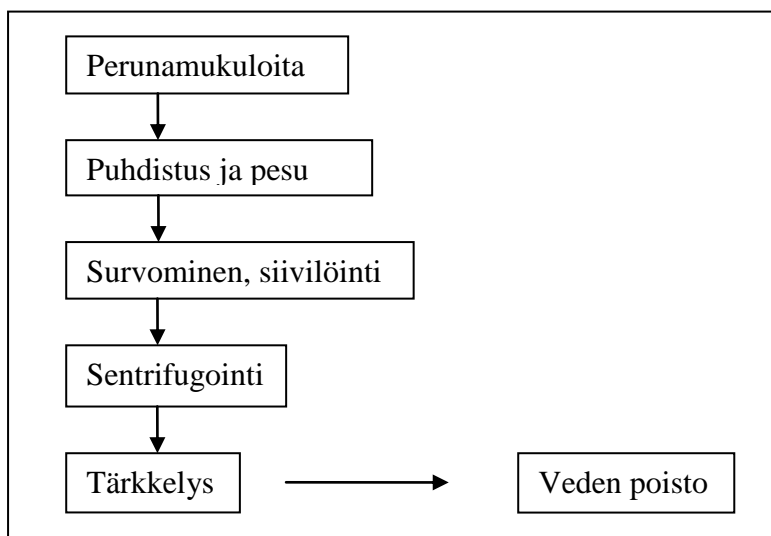
Yksi maissin tärkeimmistä käyttökohteista on etanolin valmistus polttoaineeksi (Paulsen ym. 2003). Noin neljäsosa viljelystä maissista käytettiin polttoaineena vuonna 2009. Maissietanolin valmistukseen on kaksi valmistustapaa: perinteinen märkäjauhatus ja kuivahienojauhatus (Eckhoff ja Watson 2009). Suurin osa etanolista valmistetaan kuivajauhatuksella, koska se on märkäjauhatusta yksinkertaisempi menetelmä (Lindsey 2010). Valmistuksessa käytetään entsyymejä molekyyliden pilkkomiseksi ja hiivaa sokerien käymiseen. Etanolin tislauksesta jäävä rankki (DDGS = Distiller's dried grains) käytetään eläinten rehuna.

#### 4.4 Peruna

Perunan prosessoinnissa tärkkelys on ainoa hyödyllinen ainesosa ja sen tulisi sisältää tärkkelystä mahdollisimman paljon. Euroopassa kasvatetaan perunalajeja, joista saadaan hyvä tärkkelyssaanto. Runsaan tärkkelyspitoisuuden vuoksi nämä perunalajit eivät ole hyvienmakuisia. Perunatarkkelyksen erotusprosessi on suhteellisen helppo verrattuna viljatarkkelysten erottumiseen (Radley 1976). Perunan tärkkelyksen erotusprosessi on suunniteltu erottamaan suuria määriä tärkkelystä.

Perunat puhdistetaan, pestään ja survotaan (kuva 14). Survonnan aikana muodostuu ”perunamehua”, joka koostuu suurimmaksi osaksi vedestä, liukoisista proteiineista, aminohapoista, sokereista ja suoloista (Grommers ja Krogt 2009). Tärkkelyksen ja kuidun erottamiseksi on kehitetty useita erotusmenetelmiä. Ensimmäisessä prosessissa erotetaan ”perunamehu” sekä tärkkelys ja kuitu toisistaan. Toisessa prosessissa tärkkelys erotetaan survoksesta ja ”perunamehu” erotetaan kuidusta. Kolmannessa prosessissa kuitu erotetaan

ensin survoksesta ja ”perunamehu” erotetaan tärkkelyksestä. Kaikkia kolmea erotustapaa käytetään, pääasialliset erot ovat prosessien kustannuksissa ja tuotteiden saannossa.



**Kuva 14.** Perunatärkkelyksen erotusprosessi (Galliard 1987)

”Perunamehu” erotetaan survoksesta sentrifugoimalla ja kuitu erotetaan siivilöimällä. Siivilöinti perustuu partikkelien erilaiseen kokojakaumaan. Tärkkelysjyvästen kokojakauma on 1–120  $\mu\text{m}$  ja kuitupartikkeleiden 80–500  $\mu\text{m}$ . Kuidun erottamisen jälkeen seos sisältää tärkkelyksen lisäksi, liukoisia proteiineja, sokereita, suoloja ja aminohappoja. Viimeisen vaiheen eli jaottelun tarkoitus on saada loput kuitupartikkelit pois tärkkelyksestä. Jaottelu tapahtuu sentrifugoinnin avulla. Lopuksi tärkkelys sisältää vielä liuenneita aineita, jotka ovat ”perunamehusta” peräisin. Liuenneet aineet saadaan hydrosykloneiden avulla pois tärkkelyksen seasta.

## 5 Tärkkelyksen käyttö elintarvikkeissa

Tärkkelystä käytetään elintarvikkeissa parantamaan elintarvikkeiden ominaisuuksia, joihin pystytään vaikuttamaan kemiallisen tai fysikaalisen modifioinnin avulla. Tärkkelyksien avulla pystytään säätämään muun muassa tuotteiden viskositeettia ja stabiiliutta eri olosuhteissa. Niistä pystytään valmistamaan erilaisia siirappeja, joiden avulla pystytään makeuttamaan eri tuoteryhmiin kuuluvia elintarvikkeita. Siirappien makeutta pystytään säätämään tärkkelyksen pilkkomisasteen kautta.

Suurin osa tärkkelyksestä käytetään modifioituna (BeMiller ja Huber 2007). Natiivien tärkkelysten käyttö ei ole yleistä, koska niiden koossapitävä rakenne, lämpö- ja

murtumisherkkyyys sekä sameus ja matala viskositeetti haittaavat elintarvikkeiden ominaisuuksia. Lisäksi uuskitetyminen ja synereesi voivat aiheuttaa haasteita laadun kanssa (Sajilata ja Singhal 2005). Natiiville tärkkelykselle löytyy kuitenkin käyttökohteita (Mason 2009).

## 5.1 Tärkkelyksen modifiointi

Kullakin eri alkuperää olevalla natiivilla tärkkelyksellä on sille tyypillisiä ominaisuuksia (Thomas ja Atwell 1997). Ei-modifioituja tärkkelyksiä käytetään elintarvikkeissa, esimerkiksi maissi- ja vehnätärkkelystä käytetään paksunteina ja geelitymiseen. Natiivit tärkkelykset eivät kestä prosessointia ja ovat usein epästabiileja säilytyksen aikana esimerkiksi synereesin takia (Mason 2009). Tärkkelyksiä modifioidaan erilaisilla käsittelyillä, jotta tärkkelyksen ominaisuudet paranisivat (taulukko 7). Kemiallisilla modifikaatioilla pyritään pääasiassa lisäämään tärkkelysgeelin yhtenäisyyttä, pehmeyttä ja kirkkautta sekä pakkaskestävyyttä ja stabiiliutta kylmäsäilytyksen aikana (Singh ym. 2007). Entsymaattisten käsittelyiden kautta (hydrolyysin) voidaan pilkkoa tärkkelyksen rakennetta ja valmistaa esimerkiksi siirappeja (Mason 2009). Tärkkelyksille voidaan tehdä eri määrä modifikaatioita, joillekin riittää yksi ja toisille voidaan tehdä useampi käsittely (BeMiller ja Huber 2007). Kaikkia tärkkelyksiä voidaan modifioida, mutta erityisesti on keskitytty maissin, vahamaissin ja perunan modifioimiseen ja hieman vähemmän tapioka- ja vehnätärkkelykseen.

Natiivissa muodossa tärkkelystä käytetään pääasiassa paksunteena ja sidosaineena (Jobling 2004). Yleensä natiivit tärkkelykset tuottavat kuumennuksen seurauksena heikon, koossapysyvän ja kumimaisen geelin, minkä takia jäähtynyt geeli on epämieluisa (BeMiller ja Huber 2007). Perunatärkkelystä käytetään natiivissa muodossa ekstruoiduissa vilja- ja välipalatuotteissa sekä kuiva-ainesekoituksissa. Maissitärkkelystä sen sijaan käytetään natiivissa muodossa muun muassa lastenruoissa, makeisissa, leipomotuotteissa ja purukumeissa (Johnsson ja May 2003).

**Taulukko 7.** Tärkkelyksen modifiointitapoja luokiteltuna (Singh ym. 2007; Miyazaki ym. 2006)

Tyyppi	Ominaisuudet	Applikaatio
<b>Fysikaaliset käsittelyt</b>		
Esiliisteröityminen	Kylmän veden hajotuskyky	Nopeat puolivalmisteet
Lämpökäsittely	Parantaa viskositeetin stabiiliutta alle pH 4,5	Leipä
<b>Kemialliset käsittelyt</b>		
Ristisilloittaminen	Jyvästen hyvä lämmön ja happamuuden sietokyky sekä leikkausvoimat	Viskositeetin ja rakenteentuojana keitoissa, kastikkeissa, leipomo- ja maitotuotteissa.
<b>Stabilointi (Substituutio)</b>		
- Eetterifikaatio	Parantunut tärkkelysgeelin kirkkaus, lisääntynyt viskositeetti, vähentynyt synereesi ja lisääntynyt stabiilius	Monissa elintarvikkeissa, kuten kastikkeissa, dipeissä, hedelmäpiirakan täytteessä ja vanukkaissa.
- Esteröinti	Lisää kirkautta, viskositeettiä ja stabiiliutta	Jäähdytetyissä ja pakastetuotteissa
- Oktanyyli-sukkinylaatio	Antaa emulgoivia ominaisuuksia, stabiili ja resistentti uskityymiselle	
<b>Konversio</b>		
- Nestemäiset tärkkelykset (Thin-boiling)	Pieni molekyylipaino ja alhainen viskositeetti	Makeiset
- Dekstriinit	Alhainen viskositeetti mahdollistaa korkean kuiva-ainepitoisuuden.	Makeisten kuorutteen, leivonnaisiin kiiltävä pinta ja rasvankorvikkeena
<b>Oksidaatio</b>		
	Polymeerien pienentynyt molekyylipaino, pienentynyt viskositeetti, lisääntynyt uskityminen	Leivonnaiset, taikinat ja kuorutukset
- Oksidaatio/valkaisu	Matala viskositeetti, läpinäkyvä ja matalan lämpötilan stabiilius	Taikinat, kuorutukset (leivitys), leivonnaisissa sidosaineena sekä filmin muodostajana ja rakenteentuojana maitotuotteissa. leipomo- ja maitotuotteissa

## 5.2 Kemiallinen modifiointi

Tärkkelyksille voidaan tehdä erilaisia kemiallisia käsittelyjä ominaisuuksien parantamiseksi. Niihin kuuluvat esimerkiksi ristisilloittaminen, substituutio, konversio ja oksidaatio (taulukko 8).

**Taulukko 8.** Tärkkelyksen kemiallisia modifiointireaktioita (Singh ym. 2007)

Modifiointitapa	
<b>Esteröinti</b> Hydroksialkyyli tärkkelys (alkyleenioksidi)	$\text{St-OH} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O})\text{R} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{St-O}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\text{R}$
<b>Fetterifikaatio</b> Tärkkelysasettaatti (vinyylasettaatti)	$\text{St-OH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{St-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3 + \text{CH}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$
Tärkkelysasettaatti (etikkahappoanhydridi)	$\text{St-OH} + \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{St-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3 + \text{CH}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$
Tärkkelysfosfaatti (ortofoosfaatti)	$\text{St-OH} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \longrightarrow \text{St-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{OH})\text{O}^-\text{Na}^+$
Karboksyyliimetyyli (monokloorietikkahappo)	$\text{St-OH} + \text{ClCH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{St-O}-\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{ONa}}{\text{C}}}=\text{O}$
<b>Ristisilloittaminen</b>	
POCL <sub>3</sub> Fosforyylikloridi eli fosforioksikloridi	$\text{P}(\text{Cl})_3 + \text{StOH} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{St-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{ONa})\text{Cl}_2 + \text{NaCl}$
STMP Natriumtrimetafosfaatti	$2\text{StOH} + \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \xrightarrow{\text{Emäskatalyytti}} \text{St-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{ONa})\text{O-St}$
EPI Epikloorihydriini	$2\text{StOH} + \text{EPI} \xrightarrow{\text{Emäskatalyytti}} \text{St-O}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O-St}$

### 5.2.1 Ristisilloittaminen

Ristisilloittaminen on kemiallisista modifiointitavoista yleisin (BeMiller ja Huber 2007). Natiivin tärkkelyksen tärkkelysjuväset ovat kiinni heikoilla vetysidoksilla, jotka aiheuttavat viskositeetin romahtamisen (Mason 2009). Natiivi tärkkelys on herkkä viskositeetin romahtamiselle, jos sitä keittää, sekoittaa tai olosuhteet ovat happamat. Ristisilloitettu tärkkelys kestää nämä kolme olosuhdetta hyvin. Sen lisäksi ristisilloitettu tärkkelys vähentää tärkkelysjuväsiä turpoamista kuumennuksen aikana (Thomas ja Atwell 1997). Ristisilloitetulla tärkkelyksellä on korkeampi liisteröitymislämpötila, lisäksi geelin murtumisherkyys on alhaisempi ja se sietää paremmin happamuutta. Käsittelyn tärkeimmät hyödyt ovat lisääntynyt stabiilius ja viskositeetti. Ristisilloittamisessa käytetään kolmea erilaista reagenttia: fosforioksikloridia eli fosforyylikloridia, natriumtrimetafosfaatti ja sekoitus adipiini- ja etikkahappo anhydridista.

Ristisilloittamisella on tarkoitus lisätä satunnaisesti molekyylien sisäisiä ja molekyylien välisiä sidoksia tärkkelysjyväsessä (Singh ym. 2007). Ristisilloittamisessa tärkkelys muodostaa reagenttien avulla molekyylien sisäisten hydroksyyli ryhmien välille eetteri- tai esterisidoksia (taulukko 8). Tärkkelysten ristisilloittamiseen käytetään eri reagentteja esimerkiksi fosforioksidikloridia, natriummetafosfaattia tai epikloorihydriittiä. Elintarvikekäyttöön tarkoitettujen tärkkelyksien ristisilloittamisessa reagentteina käytetään pääasiassa adipiinihapon, etikkahappoanhydridin ja vinyylasetaatin sekoitusta.

### 5.2.2 Substituutio (stabiloiminen)

Substituution avulla pystytään alentamaan liisteröitymislämpötilaa, kasvattamaan huippuviskositeettiä, vähentämään jäähtymisen aikana tapahtuvaa viskositeetin laskua ja saamaan stabiili geeli, joka on resistentti uskikiteytymiselle (BeMiller ja Huber 2007). Substituutiossa substituentti korvaa tärkkelyksen hydroksyyli ryhmän (taulukko 8) (Mason 2009). Substituentit häiritsevät tärkkelyspolymeerien kykyä muodostaa sidoksia, minkä seurauksena substituoitu tärkkelys ei uskikiteydy. Monosubstituutioita on neljä erilaista: asetaatit, hydroksipropyli eetterit, monofosfatiesterit ja natriumoktenyyilisukkinaatit. Kolme ensimmäistä estävät tärkkelyksen uskikiteytymisen ja parantavat kestävyyttä kylmäsäilytyksen aikana. Käsittelyä käytetään usein ristisilloituksen kanssa. Substituutio oktenyyilisukkinaatti antaa tärkkelykselle emulgoivia ominaisuuksia. Tärkkelyksiä voidaan esteröidä myös oktenyyilisukkinianhydridillä, mikä ei kuitenkaan stabiloi vaan sen avulla pystytään emulgoimaan ja kapseloimaan.

Asetylaatiossa tärkkelyspolymeeriin lisätään asetyyli monoesteri. Vinyylasetaatin ja etikkahappoanhydridin avulla pystytään valmistamaan tärkkelysasetaatteja (taulukko 8). Asetylaatia käytetään pääasiassa synereesin vähentämiseksi ja sameuden poistamiseksi. Hydroksipropylaatiossa tärkkelyspolymeerin hydroksyyli ryhmästä muodostuu hydroksipropyli eeteri. Hydroksipropylaatio edesauttaa tärkkelysten stabiiliutta korkeissa lämpötiloissa. Käsittelyä käytetään muun muassa maitoteollisuudessa proteiinien rakeistamiseksi. Monofosorylaatioissa sen sijaan hydroksyyli ryhmä korvautuu fosfaattiesterillä. Käsittely lisää tärkkelyksen kirkkautta, viskositeettiä ja stabiiliutta. Monofosoryloidut tärkkelykset ovat kuitenkin herkkiä suolalle. Tärkkelyksiä esteröidään myös oktenyyilisukkinianhydridillä. Käsittelyllä vaikutetaan tärkkelyksen pintaominaisuuksiin joiden avulla voidaan emulgoida ja kapseloida. Oktenyyilisukkinylaation avulla tärkkelyksiä

voidaan käyttää arabikumin korvikkeena. Natriumoktenyylisukkinylaatti johdannaisia tärkkelyksiä käytetään sen sijaan vesi öljyssä -emulsioiden stabiloimiseksi.

### 5.2.3 Konversio

Tärkkelyksillä on normaalisti sakeuttamisominaisuuksia (engl. thickening) johtuen polymeerien korkeasta molekyylipainosta (Thomas ja Atwell 1997). Joihinkin applikaatioihin lisätään paljon tärkkelystä, esimerkiksi makeisiin ja kuorrutteisiin, joihin käytetään usein konvertoitua tärkkelystä. Konversion kautta tärkkelyksen molekyylipaino pienenee ja viskositeetti laskee. Konvertoinnissa muutetaan glykosidisidoksia, jolloin viskositeetti alenee ja tärkkelystä voidaan lisätä enemmän (Mason 2009). Konversiotärkkelysten ominaisuudet vaihtelevat riippuen käytetystä tärkkelyksestä ja konversiotavasta. Konversiokäsittelyitä on happohydrolyysi, oksidaatio, valkaisu, dekstrinisaatio ja entsyymikonversio.

Entsymaattisen käsittelyn kautta pystytään saamaan pienempiä hiilihydraattirakenteita (Mason 2009). Nestemäiset tärkkelykset (engl. thin-boiling) valmistetaan miedolla happokäsittelyllä liisteröitymislämpötilan alapuolella. Happokäsittely vähentää molekyylipainoa, mutta ei riko tärkkelysjuväsen kiteistä rakennetta. Amylopektiinin glykosidisidokset hajoavat ja laskevat viskositeettia. Yleensä nestemäiset tärkkelykset valmistetaan maissitärkkelyksestä ja niiden suosituin käyttökohde on viinikumimakeiset.

Dekstriinit valmistetaan kuumentamalla kuivaa tärkkelystä ilman happoa tai hapon kanssa (Mason 2009). Ne ovat hydrolysoituneet enemmän kuin nestemäiset tärkkelykset. Kuumentamisen aikana tapahtuu kolme reaktiota: hydrolyysi, transglykosidaatio ja repolymeraatio. Pääasiassa käytetään hydrokloridihappoa, mutta myös rikki- ja ortofosforihappo ovat käytettyjä. Dekstriinien avulla pystytään käyttämään korkeaa kuiva-ainepitoisuutta ja parantamaan rakennetta. Dekstriinejä käytetään usein makeisissa kerrosten erottamisessa.

### 5.2.4 Oksidaatio

Oksidaatio jakaantuu kahteen suureen luokkaan: hapettamiseen ja valkaisuun (Mason 2009). Valkaisussa tärkkelyksen luonnollinen pigmentti saadaan pois ja pystytään parantamaan mikrobiologista laatua. Oksidaatiossa tärkkelys käsitellään hapettimella. Hapettamisessa tärkkelys käsitellään hypokloriitilla, jolloin tärkkelysjuväset liukenevat. Tärkkelysjuväset



eivät turpoa ja muodosta viskoosia geeliä. Hypokloriitti muuttaa hydroksyyliiryhmät aldehydeiksi, keto- ja karboksyyliiryhmiksi. Hypokloriitin lisäksi voidaan käyttää myös muita hapettimia, kuten klooria, vetyperoksidia tai kaliumpermanganaattia. Ne ovat kuitenkin harvemmin käytettyjä. Tärkkelyksen valkaisuun käytetään vetyperoksidia, kaliumpermanganaatti, natriumhypokloriittia tai muita hapettimia.

### 5.3 Fysikaalinen modifiointi

Tärkkelyksiä voidaan modifioida fysikaalisin menetelmin esimerkiksi kuumentamalla eri kosteuspitoisuuksissa, säteilyttämällä tai mekaanisesti prosessoimalla. Näiden käsittelyiden avulla pystytään helpottamaan prosessointia ja parantamaan elintarvikkeiden rakennetta ja stabiiliutta.

#### 5.3.1 Esiliisteröinti

Esiliisteröinnissä (engl. cold-water-soluble starch) tärkkelys liisteröidään vedessä ja kuivataan (BeMiller ja Huber 2007). Esiliisteröityä tärkkelystä voidaan valmistaa kahdella tavalla. Tärkkelys voidaan liisteröidä valsseissa höyrylämmöllä, minkä jälkeen tärkkelys kuivataan nopeasti. Toinen tapa esiliisteröidä tärkkelys on ekstruusio. Ekstruuderissa lämpö ja leikkausvoimat liisteröivät tärkkelyksen ja hajottavat vettyneet tärkkelysjyväset. Esiliisteröity tärkkelys voidaan kuivata eri kuivausmenetelmin, esimerkiksi rumpu- tai spraykuivaimella (Mason 2009). Esiliisteröity tärkkelys ei tarvitse kuumennusta lisätäkseen elintarvikkeen viskositeettia (BeMiller ja Huber 2007). Esiliisteröityä tärkkelyksiä käytetään usein valmiissa jauheseoksissa, esimerkiksi vanukkaiden valmistuksessa. Lisäksi kevyissä salaatkastikkeissa ja leivonnaisten täytteissä voidaan käyttää esiliisteröityä tärkkelystä (Mason 2009).

#### 5.3.2 Lämpökäsittely

Tärkkelyksen lämpökäsittely (engl. cold-water-swelling starch) lasketaan usein esiliisteröityihin tärkkelyksiin. Ero esikäsiteltyyn tärkkelykseen on se, että tärkkelysjyväset säilyvät vahingoittumattomina. Kun tärkkelykseen lisätään (kylmää) vettä jyväset turpoavat ja liisteröityvät, kuin se olisi keitetty kuumassa vedessä. Lämpökäsittelyssä voidaan käyttää erityistä spraykuivainta tai vaihtoehtoisesti 70–90 % etanolia. Tärkkelys lämpökäsitellään ilman vettä, jolloin tärkkelys ei liisteröidy veden puutteen takia (Thomas ja Atwell 1997). Lämpökäsiteltyä tärkkelystä käytetään makeisissa, pääasiassa viinikumeissa.

## 5.4 Tärkkelyksen käyttö

Tärkkelyksiä käytetään elintarvikkeisiin ja non-food -käyttöön. Suurin osa tärkkelyksistä käytetään hydrolysaatteina juomissa, makeisissa ja leivonnaisissa (Swinkels 1985b). Muita tärkeitä käyttökohteita tärkkelyksillä on toimia sakeuttajina puolijähmeissä elintarvikkeissa, kuten kastikkeissa, kiisseleissä piirakoiden täytteissä ja jälkiruoissa. Tärkkelystä käytetään myös muista syistä kuin pelkästään sen tuoman viskoosiuden vuoksi. Tärkkelys vaikuttaa myös laatuun, lämpöstabiiliuteen, happamuuteen ja synereesin vastustukseen. Tärkkelysten avulla pystytään vaikuttamaan elintarvikkeiden ominaisuuksiin, kuten muovautuvuuteen, sisäiseen vahvuuteen, vesiliukoisuuteen, kosteuteen reagoimiseen, läpinäkyvyyteen ja kiiltoon.

Vasanthanin ja Bhattyn (1996) mukaan ohratärkkelyksen ominaisuudet muistuttavat paljon maissitärkkelyksen ominaisuuksia turpoamisen, amyloosin suodattumisen ja viskoamylografisten ominaisuuksien osalta. Lisäksi niillä on resistenssi happo- ja  $\alpha$ -amylaasihydrolyysia vastaan. Vasanthanin ja Bhattyn (1996) mukaan maissitärkkelys voitaisiin korvata ohratärkkelyksellä elintarvikkeiden ja teollisuuden sovelluksissa. Perunatärkkelystä sisältävillä tuotteilla on sen sijaan hyvä joustavuus, parempi vetolujuus, parempi kyky viivyttää rakenteen hajoamista ja parempi vahvuus kuin maissi- ja vehnätärkkelyksellä (Swinkels 1985b). Natiiveja tärkkelyksiä käytetään kuivissa sekoituksissa, jotka syödään heti valmistuksen jälkeen. Tällaisia ovat esimerkiksi paistinkastikkeet, vanukkaat ja salaatinkastikkeet.

Tärkkelyksien ominaisuudet vaihtelevat riippuen mistä kasvista tärkkelys on eristetty. Viljätärkkelykset ovat keskenään melko samanlaisia verrattuna perunatärkkelykseen. Viljätärkkelysten välillä on myös eroja ja siksi niitä käytetään eri elintarvikkeissa, esimerkiksi maissitärkkelystä käytetään maitopohjaisissa valmisteissa ja perunatärkkelystä hilloissa.

### 5.4.1 Konditoria- ja leipomotuotteet

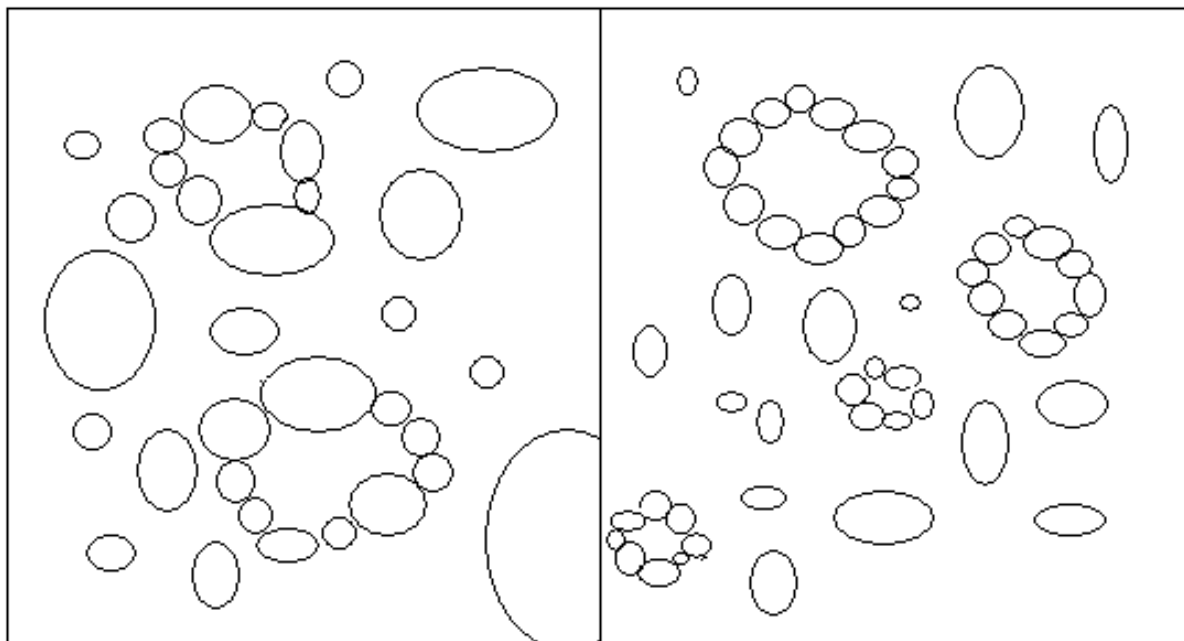
Taikinoissa tärkkelys toimii viskositeetin säätelijänä ja kosteuden säilyttäjänä (Miyazaki ym. 2006). Tärkkelystä käytetään usein 5–15 % taikina- ja korppujauhoapplikaatioissa. Taikinoissa käytettäviltä tärkkelyksiltä vaaditaan, että ne sekoittuvat kiinteään aineeseen. Tärkkelys lisää taikinan kohoamista sekä rapeutta ja säilyvyyttä kylmissä sekä lämpimissä olosuhteissa. Taikinoissa käytetty tärkkelystyyppi riippuu leikkausvoimista, jäädytys- ja

säilytysolosuhteista sekä rakenteen muotoilumenetelmistä. Leivissä ja taikinoissa tärkkelys on yksi tärkeimmistä rakenteeseen ja laatuun vaikuttavista tekijöistä.

Kakkuleivonta Kakkuleivonnassa käytetään paljon eri raaka-aineita, jotka ovat vuorovaikutuksessa keskenään (Kim ym. 1992). Kakuissa on tärkeää huokoinen rakenne, eikä niissä haeta samanlaista rakennetta kuin leivissä. Kakuissa gluteeni toimii rakenteen sitojana enemmän kuin tuojana (Wilderjans ym. 2008). Rasva ja sokeri haittaavat gluteeniverkon muodostumista, mutta gluteeni ei silti ole tehoton. Proteiini antaa kakulle vahvemman rakenteen, rakenne ei romahda ja tilavuus pysyy suurena. Kakun kypsymisen aikana tulee muodostua jäykkä tärkkelysgeeli, jotta kakku pitää rakenteensa jäähtymisen aikana.

Kakkuleivonnassa voi esiintyä erilaisia ongelmia, kuten romahtanut rakenne, kakun pieni tilavuus tai kakun korkeampi keskiosa reunoihin verrattuna. Ongelmat johtuvat liian aikaisesta liisteröitymisestä. Kun liisteröityminen tapahtuu liian aikaisin, ei kuohkeaa rakennetta ehdi muodostua (leivinjauhe ei ehdi toimia). Oikea liisteröitymisaika on tärkeä kakun rakenteen ja sisuksen kehityksen kannalta. Kakun pieni tilavuus voi johtua myös liian myöhäisestä liisteröitymisestä, koska leivinjauhe toimii ilman, että kakun rakenne tukisi sitä. Perunätärkkelys liisteröityy aikaisin ja kakun tilavuus jää näin ollen pieneksi (Howard ym. 1968). Liisteröitymisajankohtaan pystytään vaikuttamaan sokerin avulla, koska se viivästyttää liisteröitymistä. Sen sijaan korkea tärkkelyspitoisuus lisää kakun murenevuutta ja liian vähäinen tärkkelyspitoisuus tekee kakusta kumimaisen (Watanabe ym. 2002).

Perunätärkkelyksen tärkkelysyyvästen koko vaihtelee 5–100 µm välillä, sen sijaan vehnätärkkelys sisältää isoja (20–35 µm) ja pieniä (2–10 µm) tärkkelysyyväsiä. Fujiin mukaan perunätärkkelys ei pysty muodostamaan kakussa erillisiä ilmakuplia (Fujii ym. 1995). Tutkimuksissa tärkkelysyyväset eivät asettuneet tasaisesti ilmakuplan pinnalle, ne liukuivat ilmakuplan pinnalta pois. Sen sijaan isojen tärkkelysyyvästen pinnalle asettui isoja ja pieniä ilmakuplia, pieniä tärkkelysyyväsiä jäi harvakseltaan ilmakuplien pinnalle. Tämän seurauksena ilmakuplat yhdistyivät tai hajosivat kypsennyksen aikana ja kakkuun muodostui tunnelimaisia reikiä. Fujiin ym. tutkimuksissa perunätärkkelys muodosti enemmän isompia ilmakuplia kuin vehnätärkkelys (Fujii ym. 1995). Vehnätärkkelys muodosti enemmän pieniä <20 µm ilmakuplia.



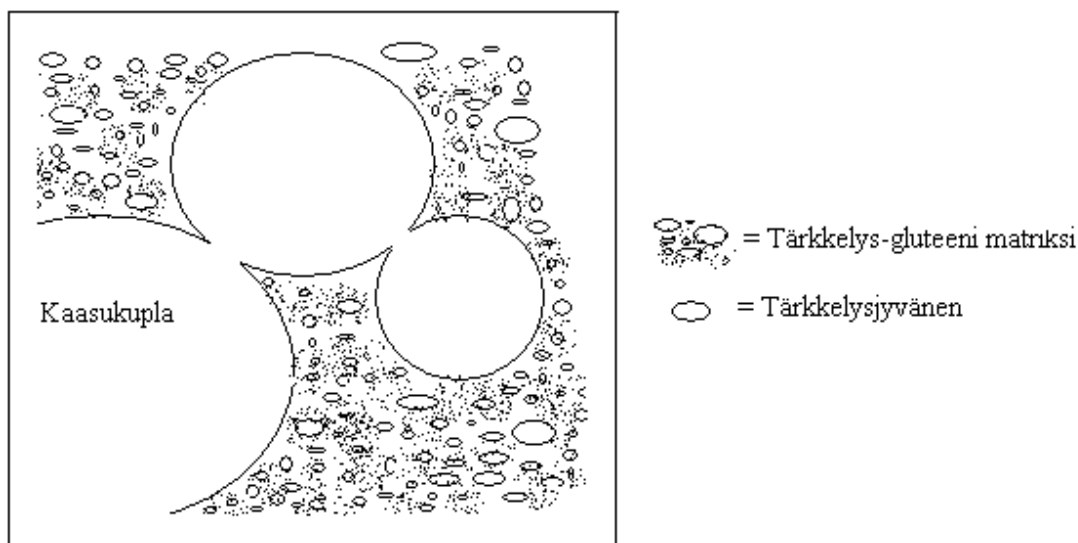
**Kuva 15.** Tärkkelysjiyvät ympäröivät ilmakuplia kakkutaikinassa. Vasemmalla puolella on perunatärkkelystaikina ja oikealla vehnätärkkelystaikina.

Paistovaiheessa perunatärkkelystaikinassa ilmakuplien koko kasvoi ja pienet ilmakuplat yhdistyivät isompiin. Ilmakuplien pinnalla oli vain pieniä tärkkelysjiyviä, isot liukuivat pois pinnalta. Vehnätärkkelystaikinassa viskositeetti laski ja ilmakuplien koko kasvoi, jyvät pysyivät silti kiinni ilmakuplien pinnalla. Ilmakuplien koko ei kasvanut niin paljoa, että kuplat olisivat yhdistyneet. Ilmakuplat yhdistyivät helposti tai tuhoutuivat jos ilmakuplat eivät olleet tiiviisti pienten tärkkelysjiyvien ympäröimänä.

Leivonta Tärkkelyksellä on tärkeä rooli leivonnassa ja leivän rakenteen muodostumisessa. Tärkkelys imee vettä ja toimii ohennusaineena gluteenille, jolloin saavutetaan taikinan optimaaliset viskoelastiset ominaisuudet (Kusunose ym. 1999).

Tärkkelystaikin (sis. tärkkelystä ja gluteenia) tulisi liisteröityä ja jähmettyä turpoamisen jälkeen (Kusunose ym. 1999). Kusunosen ym. (1999) mukaan perunatärkkelyksestä valmistetun taikinan tärkkelysjiyvät turposivat liian aikaisin ja leivän tilavuus jäi pieneksi. Sen sijaan vehnätärkkelyksestä valmistetulla taikinalla oli korkeampi liisteröitymislämpötila ja leipä turposi kauemmin, jolloin leivän tilavuus oli suuri. Tärkkelysjiyvien tulisi säilyttää ehjyys gluteenimatriisissa myös liisteröitymisen jälkeen, jotta kaasukuplissa olisi halkeamia kun taikina jähmettyy uunissa (Kusunose ym. 1999). Tapiokatärkkelyksestä valmistetussa taikinassa tärkkelys muodosti läpäisemättömän membraanin (tärkkelysjiyvät tarttuivat yhteen ja muodostivat epäyhtenäisen systeemin), joka laajeni pitkän aikaa. Leipä oli

tilavuudeltaan suuri, joka kuitenkin hajosi jähmettyessään. Vehnätärkkelyksestä valmistetussa taikinassa tärkkelysjiyvät liisteröityivät yksitellen gluteenimatriisissa, mikä aiheutti halkeamia kaasukuplissa ja siten esti jäähtymisen aikana tapahtuvan kutistumisen. Kypsennyksen aikana leivän kaasukuplat laajenevat hiilidioksidin vapautuessa (Sroan ym. 2009). Tärkkelysjiyvät stabiloivat turpoavia kaasukuplia. Tapiokatärkkelystä sisältävässä leivässä tärkkelysjiyvät tarttuivat yhteen, kun taas vehnän tärkkelysjiyvät pysyvän erillisinä (kuva 13).



**Kuva 16.** Leivän sisuksen rakenne. ( Gan ym.1994)

Tärkkelys vaikuttaa elintarvikkeiden vanhenemiseen esimerkiksi leivän kovettumiseen. Liisteröityneen tärkkelyksen uskityymiseen vaikuttavat monet tekijät, kuten amyloosin rakenne, amyloosi/amylopektiini -suhde, lämpötila, tärkkelyskonsentraatio, tärkkelyksen alkuperä ja muiden komponenttien pitoisuudet (Jacobson ym. 1997). Amyloosi tekee tärkkelysgeelistä jäykkää, amylopektiini sen sijaan määrittelee pidempi aikaisen geelin rakenteen (Delcour ja Hosney 2010a). Amyloosi uskityy nopeammin kuin amylopektiini. Perunatärkkelys sisältää vähemmän amyloosia verrattuna viljatärkkelyksiin ja näin ollen muodostaessaan geelin se on pehmeämpi kuin viljatärkkelysgeelit. Viljatärkkelykset vanhenevat nopeammin kuin perunatärkkelys, koska niillä on korkeampi amyloosipitoisuus, niiden molekyylit ovat pieniä ja niillä on korkea lipidipitoisuus (Swinkels 1985a). Viljatärkkelykset sisältävät amyloosi-lipidi -komplekseja, joiden kyky sitoa vettä on heikko verrattuna pelkkään amyloosiin.

### III KOKEELLINEN TUTKIMUS

Altia Oyj:n Koskenkorvan tehtaan ohratärkkelys on poikkeava siten, että se sisältää vain A-tärkkelysryvysä. Yleensä ohratärkkelys sisältää myös B-tärkkelystä. Työn kokeellisen osion tavoitteena oli vertailla ohratärkkelyksen fysikaalisia ominaisuuksia kaupallisiin vehnä-, maissi- ja perunatärkkelyksiin, joiden kautta pyrittiin selvittämään ohratärkkelyksen mahdollisia käyttökohteita elintarviketeollisuudessa.

## 6 Materiaalit ja menetelmät

### 6.1 Tutkimuksessa käytetyt materiaalit

Tutkimuksen tärkkelykset olivat Altia Oyj:n Koskenkorvan tehtaan ohratärkkelys ja kaupallisia peruna-, vehnä- ja maissitärkkelyksiä, joita kaikkia oli kahdelta eri valmistajalta (taulukko 9). Kaikki tärkkelykset olivat modifioimattomia, niin sanottuja natiiveja tärkkelyksiä.

**Taulukko 9.** Tutkimuksessa käytetyt tärkkelykset ja niiden lyhenteet suluissa sekä valmistajat.

Materiaali	Tiedot	Valmistaja
Ohratärkkelys (OT)	A-tärkkelystä	Altia Oyj Suomi
Vehnätärkkelys (VT)	Valmistuspäivä 14.3.2007	Lyckeby Culinar AB Ruotsi
Vehnätärkkelys (VTFS)	Foodstar (kauppanimi)	Kröner-Stärke Saksa
Maissitärkkelys (MT)	C*Gel (kauppanimi)	Cargill Oy
Maissitärkkelys (MTM)	Parasta ennen 02/2013	Saksa, Italia, Hollani ja Espanja
	Maizena	Unilever
	Parasta ennen 22.09.2014	
Perunatärkkelys (PT)	Parasta ennen 08/2012	Evijärven Peruna Oy Suomi
Perunatärkkelys (PTKK)	Kolmen Perunajauhot 26.09.2015	Konstin Finnamyl Oy Suomi

Tärkkelyksistä määritettiin kosteuspitoisuudet kaappikuivaus-menetelmällä eli standardin AACC 44–15A -menetelmän mukaan (AACC, 1981). Taarattuihin kuivausastioihin punnittiin 5 g tärkkelystä, jonka jälkeen näytteet laitettiin uuniin (Termaks, malli TS 4057, Termaks AS, Norja) kansineen. Astioiden jäähtymisen jälkeen astiat punnittiin kansineen ja saatu painohäviö katsottiin kosteudeksi (taulukko 10).

**Taulukko 10.** Tärkkelysten kosteuspitoisuuksien keskiarvot prosentteina.

Tärkkelys	Kosteuspitoisuus (%)
Ohratärkkelys (OT)	9,4 ±0,0
Perunatärkkelys (PT)	14,6 ±0,0
Perunatärkkelys (PTKK)	15,0 ±0,2
Vehnätärkkelys (VT)	12,5 ±0,0
Vehnätärkkelys (VTFS)	12,3 ±0,1
Maissitärkkelys (MT)	11,4 ±0,1
Maissitärkkelys (MTM)	10,5 ±0,4

## 6.2 Tärkkelysseosten pH

Tärkkelysseosten happamuus mitattiin pH-mittarilla (pH-meter PHM 92, elektrodi InLab Sn. 9361283) happamuuserojen havainnoimiseksi. Dekanterilaseihin punnittiin mQ-vettä ja tärkkelystä, kuten RVA-mittauksissa. Kaikista valmistettiin kolme rinnakkaista seosta. pH-mittari nollattiin ennen varsinaisia mittauksia ja mittausten välissä mittari huuhdeltiin mQ-vedellä.

## 6.3 Tärkkelysten mikroskopointi

Mikroskopoinnin tarkoituksena oli verrata ohran A-tärkkelysjuvästen kokoa muiden tärkkelyksien jyväsiin. Lisäksi tarkoituksena oli todeta, että tärkkelykset eivät olleet vaurioituneita. Maltan ristin eli kahtaistaitteisuuden näkyminen johtuu siitä, että tärkkelysjuvänen on molekyylitasolla korkeasti järjestäytynyt. Maltan risti kertoo myös makromolekyylien asettuvan kohtisuoraan jyväsien pintaan verrattuna.

Kaikki tärkkelysjuvästen muotoa ja kokoa tutkittiin valomikroskoopilla (Zeiss axio Lab. A1). Näytettä levitettiin lasisauvalla mikroskopointilasille (Super Premium Microscope Slides, VWR, ISO 8037/1 1,0–1,2 mm). Seuraavaksi lasille laitettiin kaksi tippaa mQ-vettä ja suojalasi (Cover Glass 22x22 mm, VWR, Thickness No. 0) asetettiin päälle. Mikroskoopilla otettiin kuvat myös polarisoidussa valossa.

## 6.4 Tärkkelysten liisteröitymisominaisuudet

Liisteröitymisominaisuuksia määritettiin RVA:lla (RVA-4, Newport Scientific, Eprom Ver: 418, Australia). Käytetty tietokoneprofiili oli AACC:n metodin 76–21.01 mukainen, muilta

osin noudatettiin tärkkelyksille tarkoitettua määritystapaa (General Method for Testing starch in the Rapid Visco<sup>TM</sup> Analyser) (AACC. 1981). Menetelmällä saadaan liisteröitymiskäyrä, josta näkee viskositeetin vaihtelut tärkkelysjuvästen ja veden reagoidessa, tärkkelysjuvästen turvotessa ja niiden hajotessa. Määritettyjen kosteuspitoisuuksien mukaan laskettiin mQ-veden ja tärkkelyksien punnittavat määrät 1,63 g 14 %:n kosteuspitoisuudessa. Vesi punnittiin metalliastiaan ja tärkkelys muoviasiaan. Tärkkelys kaadettiin veden sekaan ja tehtiin sylinterillä kymmenen pystysuoraa sekoitusliikettä. Sylinteri jätettiin metalliastian sisään ja ne asetettiin RVA-laitteeseen siten, että sylinterin koloset loksaktivat paikoilleen. Tämän jälkeen torni painettiin alas, jolloin määrittäminen alkoi.

#### 6.4.1 Perunatärkkelyksen liisteröityminen eri konsentraatioissa

Perunan liisteröitymisominaisuuksia määritettiin RVA:lla eri konsentraatioissa. Tavoitteena oli selvittää, millä pitoisuudella perunatärkkelyksen liisteröitymisominaisuudet vastaisivat viljatärkkelysten viskositeettia. Testatut konsentraatiot olivat alkuperäisen 6 % kuiva-ainepitoisuuden lisäksi 3 %, 1.5 %, 0.75 %, 0.375 %. Koe toteutettiin samalla tavoin kuin liisteröitymismäärittäykset.

#### 6.4.2 Liisteröityminen eri happamuuksissa

Tärkkelysten happamuuden sietokykyä liisteröitymisen aikana arvioitiin eri pH:ssa RVA:lla. Sylinteriin punnitun vesiseoksen pH säädettiin 0,1 M HCl:llä ja testattavat pH-arvot olivat 3,4,5 ja 6. Muutoin koe toteutettiin samalla tavoin kuin liisteröitymisen määrittäminen.

### 6.5 Tärkkelysgeelien ominaisuudet

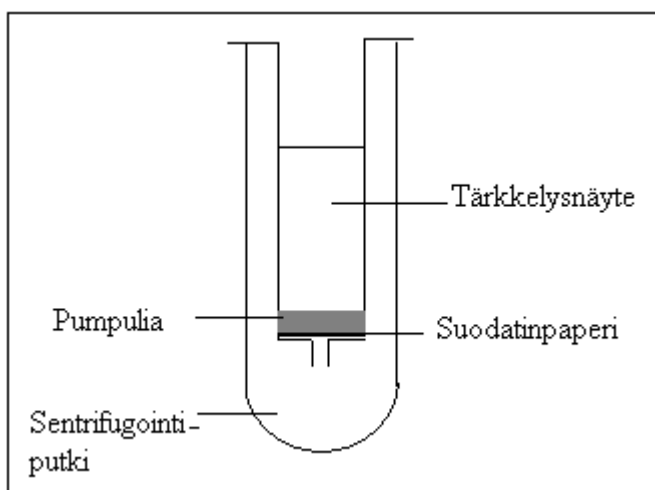
#### 6.5.1 Tärkkelysgeelien viskoelastiset ominaisuudet reometrisesti

Tärkkelysgeelit valmistettiin RVA:lla ja geeliä laitettiin muotteihin ruokalusikallinen heti liisteröinnin jälkeen. Geelien annettiin jähmettyä yön yli +4 °C:ssa ja niiden päälle laitettiin kelmu kuivumisen ehkäisemiseksi. Geelit irrotettiin muoteista (Ø 3 cm) ja asetettiin reometrin (Thermo Haake, Rheostress 600) metalliselle alustalle. Tärkkelysgeelit olivat noin 6 mm korkeita. Väli koettimen ja alustan välillä (engl. gap) asetettiin 6 mm:iin. Mittauksissa käytettiin litteää koetinta (plate-to-plate) ja lämpötila oli 20 °C. Määrittämisessä mitattiin geelien viskoelastisia ominaisuuksia.



### 6.5.2 Synereesi

Synereesi määrittysten tarkoituksena oli selvittää tärkkelysgeeleistä irtoavan nesteen määrä, joka kuvaa niiden stabiiliutta säilytyksen aikana. Tärkkelysgeelit valmistettiin RVA:lla (10 min), loppulämpötilan ollessa 65 °C:ta. Tärkkelysseosta kaadettiin 20 ml:n ruiskuihin 15 g, minkä jälkeen geelien annettiin jäähmettyä yön yli +4 °C:ssa. Ruiskun pohjalle laitettiin suodatinpaperia kaksi kerrosta (Whatman, Qualitative, England, No. 1001917) ja pumpulia, jotta ainoastaan vesi tulee ruiskusta sentrifugointiputken pohjalle (kuva 17) (Zheng ja Sosulski. 1998). Näytteitä sentrifugoitii (eppendorf centrifuge 5810 R, Hampuri, Saksa) nopeudella 3100 g 10 min 20 °C:ssa. Sentrifugoinnin aikana tärkkelysgeelistä irtosi nestettä. Ennen sentrifugointia putket punnittiin ja paino vähennettiin sentrifugoidun putken painosta. Niiden erotus jaettiin punnitun näytteen määrällä ja kerrottiin sadalla, jolloin saatiin irronneen veden määrä prosentteina (1).



**Kuva 17.** Synereesikokeissa käytetty ruisku (Zheng ja Sosulski. 1998)

$$\frac{\text{Täysi putki} - \text{tyhjä putki}}{\text{Tärkkelysnäytteen paino}} \times 100 = \text{Irronneen veden määrä \%} \quad (1)$$

### 6.5.3 Tärkkelysgeelien tarttuvuus

Tärkkelysgeelit valmistettiin RVA:lla, kuten aikaisemminkin. Tärkkelysgeelien tarttuvuutta mitattiin rakenneanalysaattorilla (Strable Micro System, Texture Analyser: TA-XT2i). Tärkkelysgeelejä valmistettiin jokaisesta tärkkelyksestä kolme rinnakkaista geeliä, joiden halkaisija oli noin 2,5 cm. Koettimena käytettiin Ø 25 mm muovikiekkoa, jonka korkeus oli

5 mm. Esikokein testattiin eri koettimien soveltuvuutta tärkkelysgeelien tarttuvuusmittauksia varten, jonka perusteella valittiin tarttuvuutta parhaiten havainnollistava koetin.

#### 6.5.4 Tärkkelysgeelien värimittaukset

RVA:lla valmistettiin tärkkelysgeelit ja niitä punnittiin 10 g pyöreisiin muotteihin ( $\varnothing$  3 cm). Tärkkelysgeelejä säilytettiin yön yli +4 °C:ssa. Geelien väri mitattiin värimittarilla (Konica Minolta, Chroma meter CR-400, Japani) siten, että mittarin mittauskohta laitettiin geeliin kiinni. Geelit olivat halkaisijaltaan samankokoisia kuin värimittarin mittauskohta. Värimittari otti kolme arvoa  $L^*$ ,  $b^*$  ja  $a^*$ .  $L^*$  -arvolla 100 on täysin valkoinen ja 0 on täysin musta. Positiiviset  $b^*$  -arvot kuvaavat punaisuutta ja negatiiviset vihreyttä. Positiiviset  $a^*$  -arvot kuvaavat keltaisuutta ja negatiiviset sinisyyttä.

#### 6.6 Kakkuleivonta

Tärkkelyksien koeleivonta tehtiin kakkuleivontana. Tarkoituksena oli havainnollistaa tärkkelyksien soveltuvuutta kakkuleivontaan. Valmistettiin neljä erilaista vetopohjataikinaa, joita tehtiin kolme rinnakkaista kustakin taikinasta (taulukko 11). Reseptit muokattiin kirjallisuuteen ja esikokeisiin pohjautuen. Sokeri ja valkuaisjauhe punnittiin ja sekoitettiin keskenään (taulukko 12). Seokseen lisättiin vesi, johon oli sekoitettu punajuuriväriä. Kakkutaikinoihin lisättiin punajuuriväriä, jotta kakun huokoset näkyisivät paremmin. Seos vatkattiin tehosekoittimella (Philips Cucina, Hollanti) 2 minuuttia teholla 2 ja 3 minuuttia teholla 3. Tärkkelys-leivinjauheseos lisättiin muna-sokeri seokseen siivilän läpi ja sekoitettiin varovasti lusikalla käänellen.

**Taulukko 11.** Kakkukoeleivonnan reseptit. Rinnakkaiset taikinat olivat samanlaisia, punajuurivärin määrä vaihteli.

Raaka-aineet	Taikinat (g)
	A/B/C
Valkuaisjauhe	11,1
Vesi	88,9
Sokeri	100
Tärkkelys (kosteuspitoisuuden mukaan)	100
Leivinjauhe	6
Punajuuriväri, E163	8/16/30 tippaa

Taikina koeleivottiin neliön malliseen metallivuokaan (25 x 25 cm<sup>2</sup>). Vetopohjat kypsennettiin kiertoilmauunissa (Eloma GmbH 8031 Gernlinden, Saksa) keskitasossa 165 °C:ssa 9 minuuttia. Kakkujen annettiin jäähtyä tunti ennen kuin ne pakattiin kelmuihin. Kakut kuvattiin järjestelmäkameralla korkeuden ja rakenteen havainnoimiseksi. Kakkujen korkeus mitattiin jokaisesta kakusta kolmesta eri kohdasta. Valmiiden kakkujen vanhenemista tutkittiin aineenkoostuslaitteella (Stable Micro System, Texture Analyser: TA-XT2i), koetin painoi kakun palaa noin 1–2 mm. Koettimena käytettiin tylppäreunaista, halkaisijaltaan Ø 0,5 cm metallikoetinta. Koetin on valmistettu Helsingin yliopistossa mikroleipien kovuusmittauksia varten. Näytteet olivat kooltaan 2\*2\*1 cm ja mittaukset määritettiin näytteen keskeltä. Näytteitä säilytettiin + 4 °C:ssa.

**Taulukko 12.** Vetopohjien valmistusaineet ja niiden tiedot

Raaka-aine	Valmistaja	Alkuperämaa	Muuta
Valkuaisjauhe	Källsbergs AB	Ruotsi	Tuotenumero 124
Sokeri (Siro erikoishieno sokeri)	Suomen Sokeri Oy	Suomi	
Leivinjauhe (X-tra)	SOK/Inex Partners Oy	Latvia	
Punajuuriväri	Ky R. Österlund Kb		
			CLBETT0848

## 7 Tulokset

### 7.1 Tärkkelysten pH

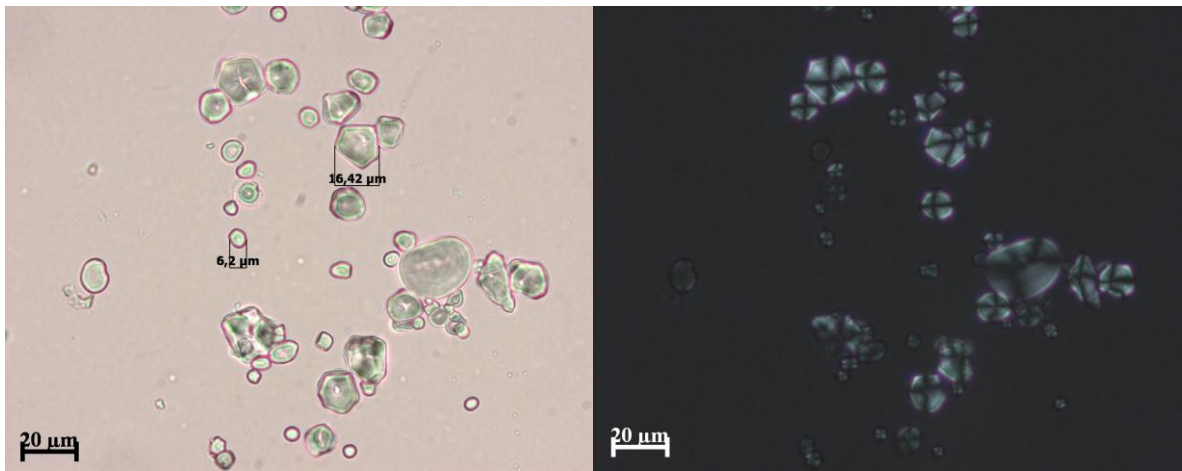
Tärkkelysten pH:t vaihtelivat välillä 4,55–7,19 (taulukko 13). Perunatärkkelyksen pH oli kaikkein korkein. Kahdessa kaupallisessa perunatärkkelyksessä pH:t olivat lähes samat. Kaupallisten vehnätärkkelysten välillä oli eroa. Viljatärkkelykset olivat suunnilleen samaa pH-tasoa, lukuun ottamatta toista vehnätärkkelystä (VT, Valmistaja Lyckeby Culinar AB). Tärkkelysten pH:t eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi ( $p > 0,05$ ) Tukeyn testin mukaan.

**Taulukko 13.** Tärkkelys-vesi –seosten pH:t.

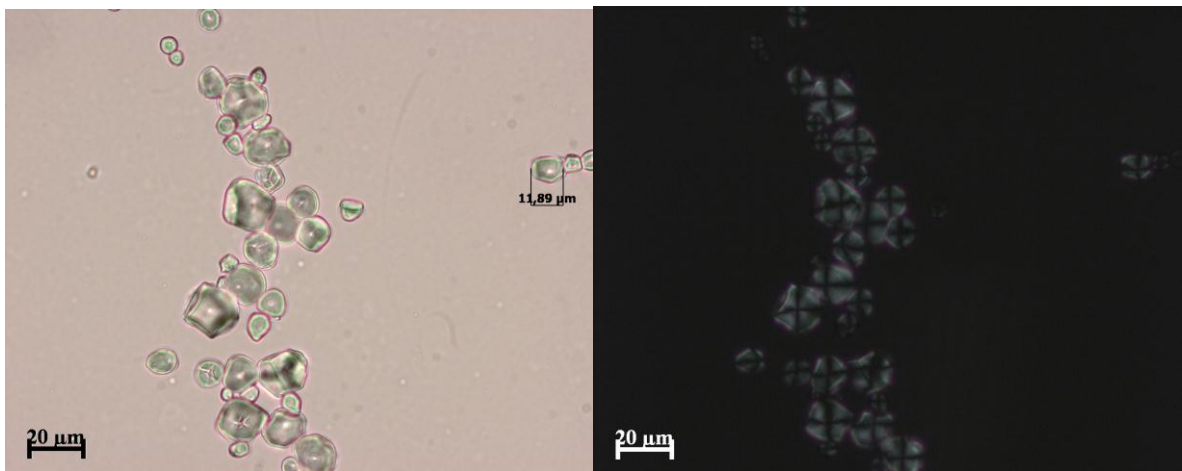
Tärkkelys	Happamuus
Perunatärkkelys	7,19 $\pm$ 0,05
Perunatärkkelys, Kolmen Konstin	7,18 $\pm$ 0,04
Maissitärkkelys	4,55 $\pm$ 0,02
Maissitärkkelys, Maizena	4,90 $\pm$ 0,07
Vehnätärkkelys	6,32 $\pm$ 0,04
Vehnätärkkelys, Foodstar	4,30 $\pm$ 0,05
Ohratärkkelys	4,77 $\pm$ 0,02

### 7.2 Tärkkelysjiyvästen mikroskopointi

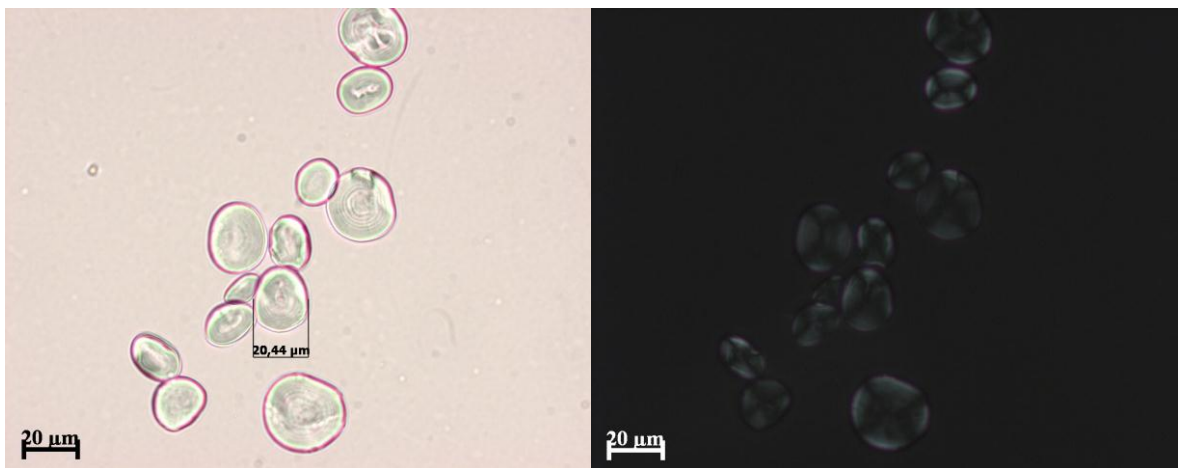
Valomikroskooppikuivissa näkyi Maltan ristit kaikkien tärkkelyksien kohdalla, jolloin tärkkelykset eivät olleet vaurioituneita. Valomikroskopoiduista kuvista näkyi tärkkelysjiyvästen kokojakauma. Maissin tärkkelysjiyväset ovat kulmikkaita ja melko pieniä (kuvat 18 ja 19). Ohran tärkkelysjiyväset ovat melko samankokoisia kun taas vehnän tärkkelysjiyväset ovat selkeästi kahta eri kokoluokkaa (kuvat 20, 23 ja 24). Perunan tärkkelysjiyväset ovat isoimpia ja kokojakauma on suurin (kuvat 21 ja 22). Kokojakauma vaihtelee eri tärkkelysten välillä. Tärkkelysjiyvästen kasvurenkaat voi myös havaita (kuva 22). Polarisoidussa valossa näkyy Maltan ristit.



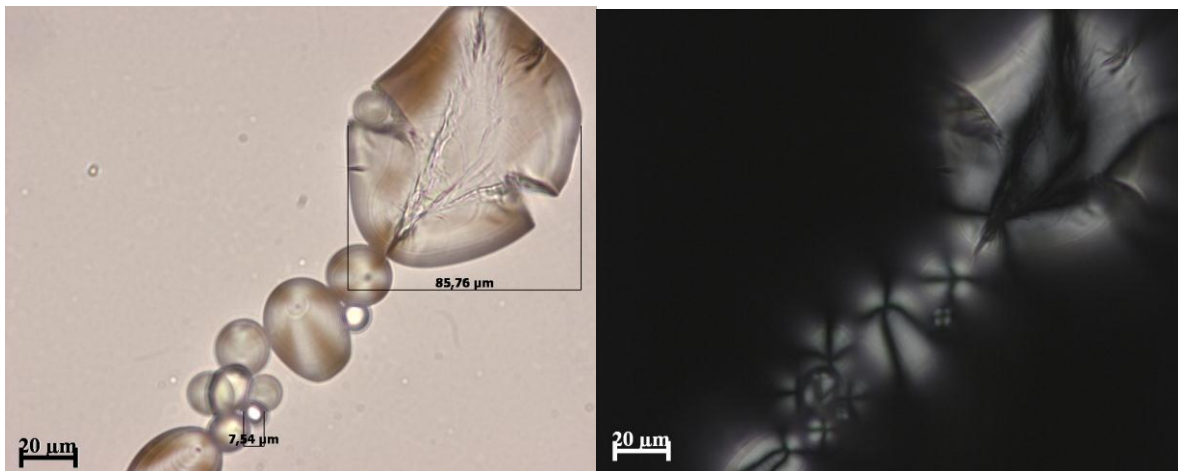
**Kuva 18.** Mikroskoipoitu maissitärkkelys (MT) valossa ja polarisoidussa valossa.



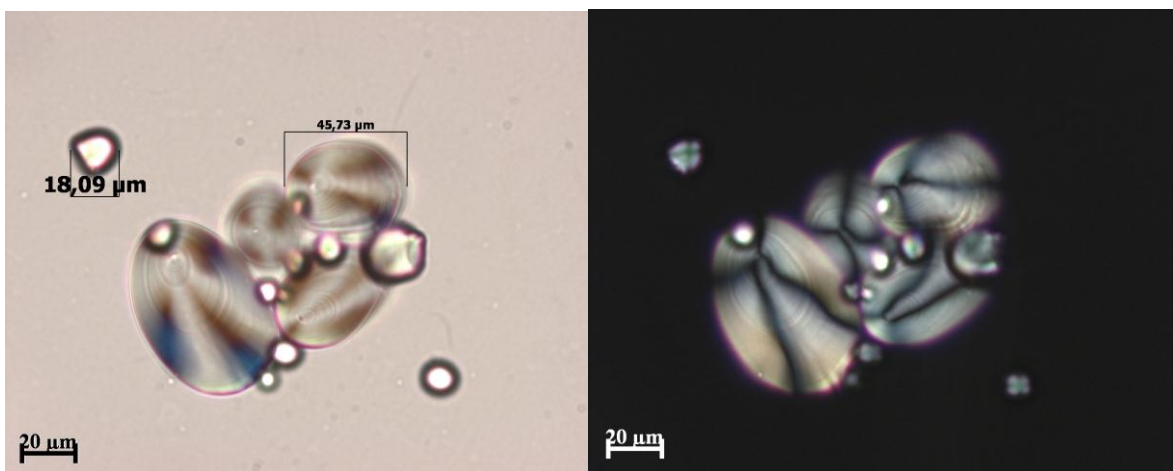
**Kuva 19.** Mikroskoipoitu maissitärkkelys (MTM) valossa ja polarisoidussa valossa.



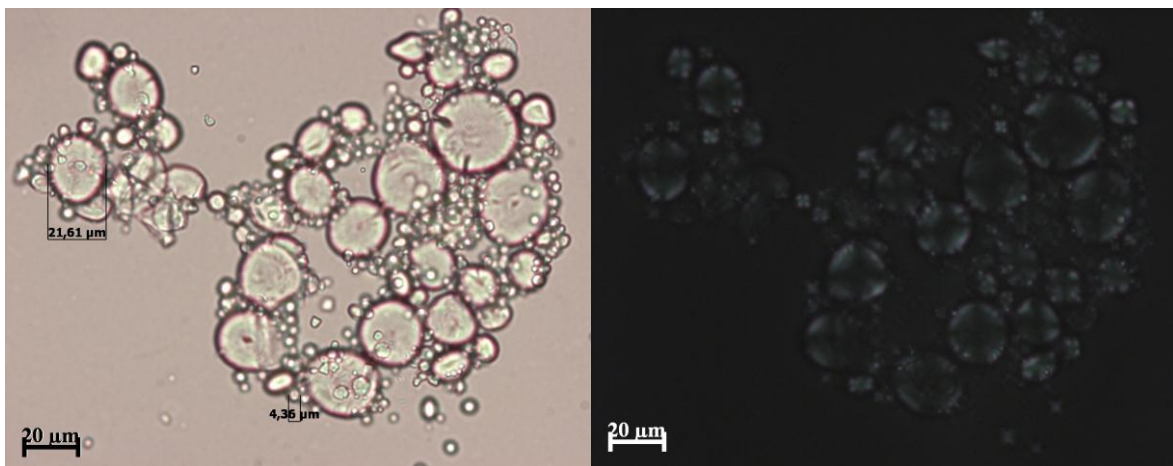
**Kuva 20.** Mikroskoipoitu ohratarkkelys (OT) valossa ja polarisoidussa valossa.



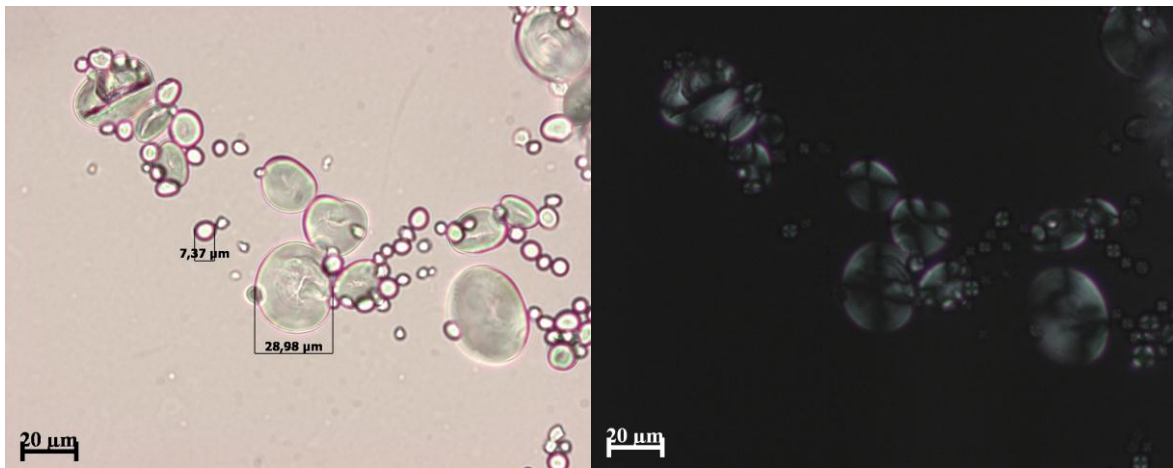
**Kuva 21.** Mikroskoipoitu perunatärkkelys (PTKK) valossa ja polarisoidussa valossa.



**Kuva 22.** Mikroskoipoitu perunatärkkelys (PT) valossa ja polarisoidussa valossa.



**Kuva 23.** Mikroskoipoitu vehnätärkkelys (VT) valossa ja polarisoidussa valossa.

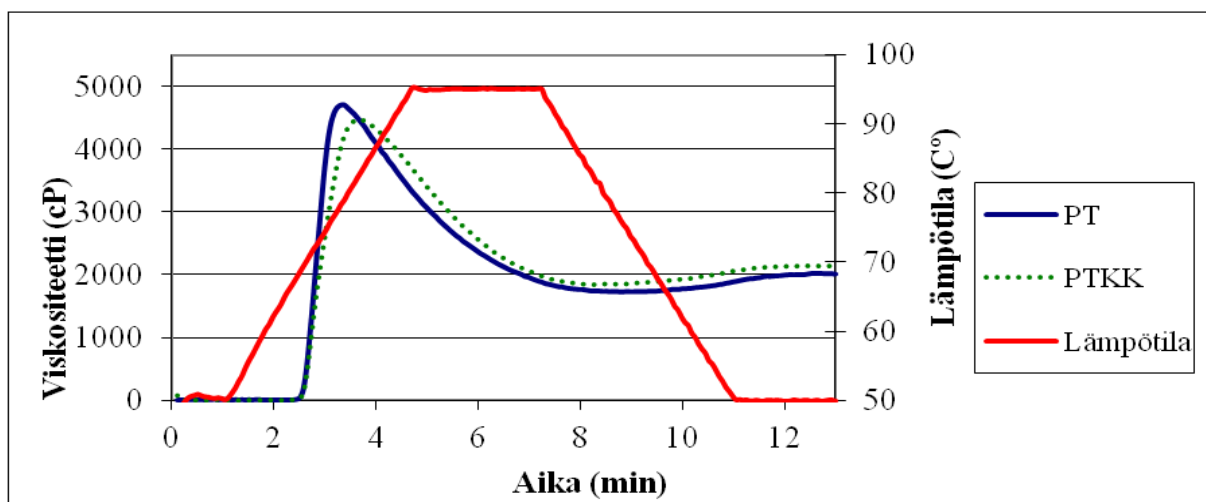


**Kuva 24.** Mikroskoipoitu vehnätärkkelys (VTFS) valossa ja polarisoidussa valossa.

### 7.3 Tärkkelysten liisteröitymisominaisuudet

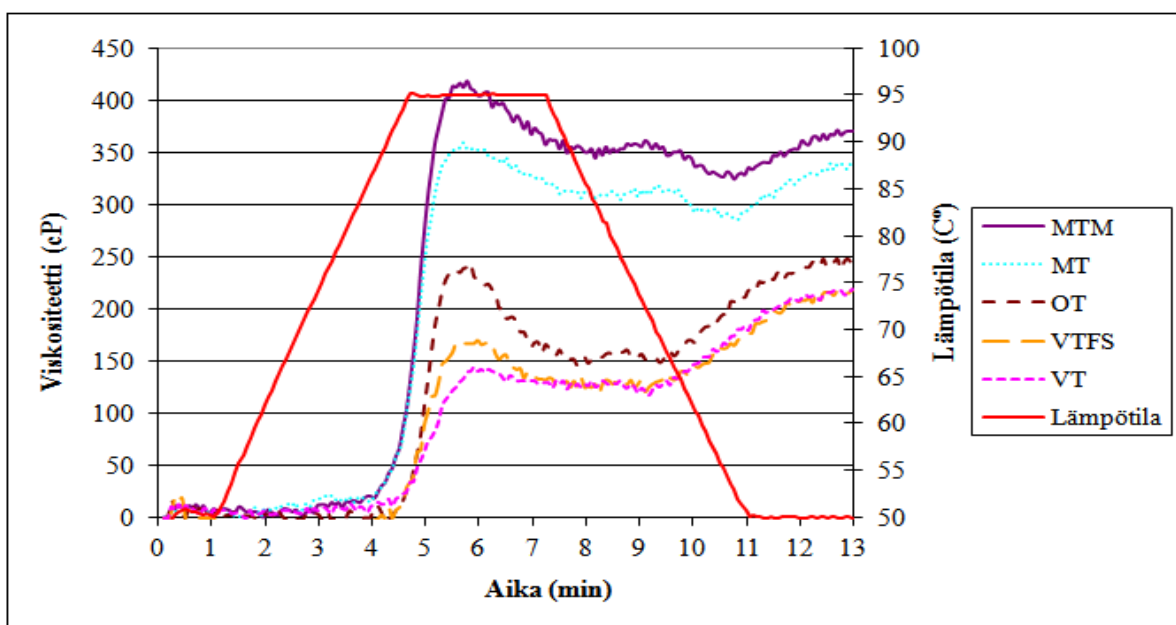
#### 7.3.1 Liisteröityminen

Tärkkelyksien liisteröitymisominaisuudet määritettiin 6 % kuiva-ainepitoisuudessa RVA:lla 13 min ajo-ohjelmalla. Perunatärkkelyksen liisteröitymisominaisuuksia testattiin 6 %:n kuiva-ainepitoisuuden lisäksi myös 3 %:n, 1,5 %:n, 0,75 %:n ja 0,38 %:n pitoisuuksissa. Perunatärkkelyksillä oli kymmenkertainen huippuviskositeetti verrattuna ohra-, vehnä- ja maissitärkkelyksiin. Viljatärkkelysten viskositeetti oli RVA-käyrässä samaa luokkaa suunnilleen 150–400 cP välillä (kuva 26). Perunatärkkelyksellä sen sijaan viskositeetti ylsi yli 4000 cP (kuva 25). Perunatärkkelyksen loppuviskositeetti oli puolet pienempi verrattuna huippuviskositeettiin. Viljatärkkelyksillä huippuviskositeetti ja loppuviskositeetti olivat suunnilleen samansuuruisia (kuva 26).



**Kuva 25.** Kahden eri valmistajan perunatärkkelyksen liisteröitymiskäyrät RVA:lla mitattuna 6 %:n kuiva-ainepitoisuudessa. PT = Perunatärkkelys ja PTKK = Perunatärkkelys, Kolmen konstin.

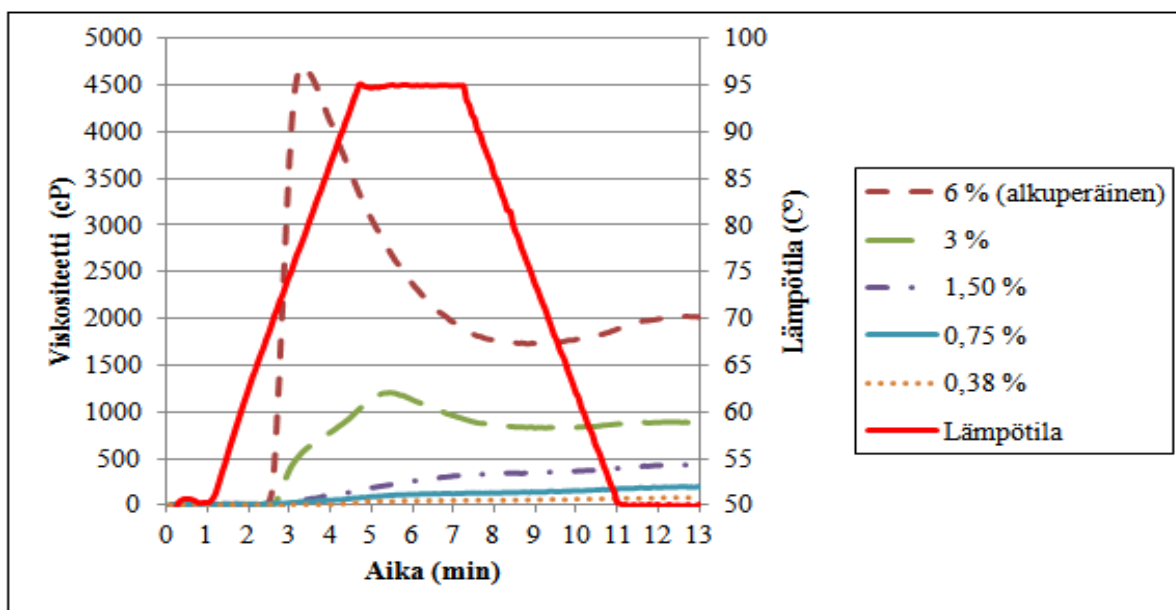
Viljatärkkelyksistä maissitärkkelyksillä oli korkein huippuviskositeetti noin 400 cP, muilla viljatärkkelyksillä huippuviskositeetti suunnilleen 150–250 cP:n tasolle (kuva 26). Kaksi tutkittua kaupallista vehnätärkkelystä olivat liisteröitymisominaisuuksiltaan samanlaisia. Vehnätärkkelyksillä oli matalimmat viskositeetit. Ohratärkkelys sijoittui liisteröitymisominaisuuksien suhteen maissi- ja vehnätärkkelysten väliin. Maissi- vehnä- ja ohratärkkelyksillä oli erilainen liisteröitymiskäyrän muoto. Ohratärkkelyksen liisteröitymiskäyrä muistutti muodoltaan eniten perunatärkkelystä. Maissi- ja vehnätärkkelysten liisteröitymiskäyrät olivat erilaisia muihin verrattuna. Vehnätärkkelyksien huippuviskositeetti oli loppuviskositeettiä alhaisempi. Sen sijaan maissitärkkelyksen viskositeetin muutokset liisteröitymisen jälkeen olivat pienempiä verrattuna muihin tärkkelyksiin.



**Kuva 26.** Viljatärkkelysten liisteröitymiskäyrät RVA:lla mitattuna 6 %:n kuiva-ainepitoisuudessa. Vehnätärkkelys (VTFS ja VT), maissitärkkelys (MTM ja MT) ja ohratärkkelys (OT).

Perunatärkkelyksen liisteröitymisominaisuudet erosivat toisistaan, kun tärkkelyspitoisuus oli 6 %, 3 %, 1,5 %, 0,75 % tai 0,38 % (kuva 27). Perunatärkkelyksen liisteröitymiskäyrän muoto muuttui kun tärkkelyspitoisuutta pienennettiin 6 %:sta 0,38 %:iin. Viljatärkkelysten huippuviskositeetin 6 %:n kuiva-ainepitoisuudessa tasolle päästiin kun perunatärkkelystä käytettiin 0,75 % kuivapainosta.

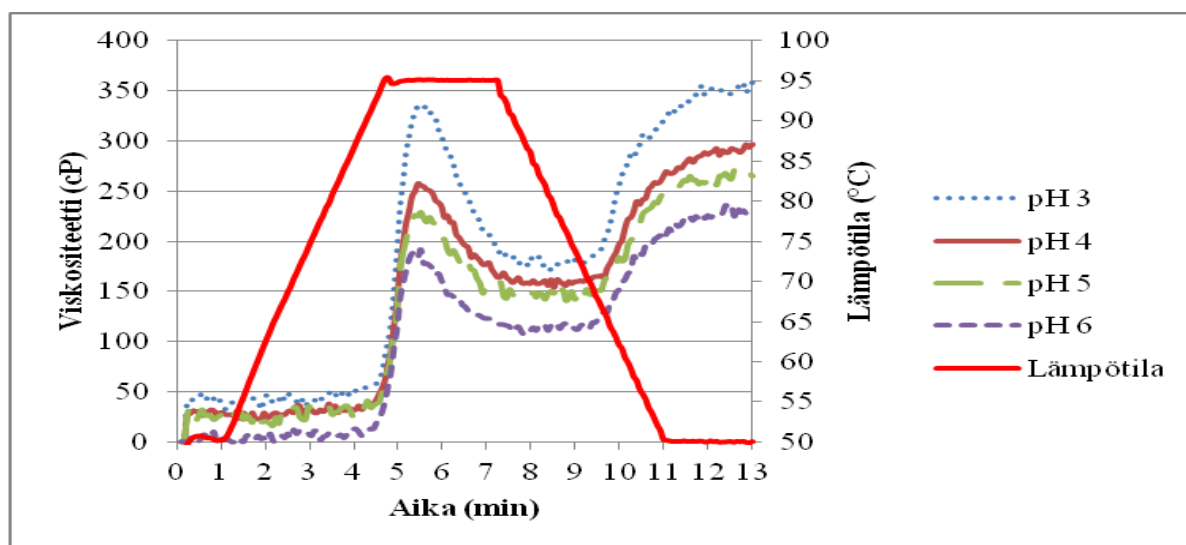




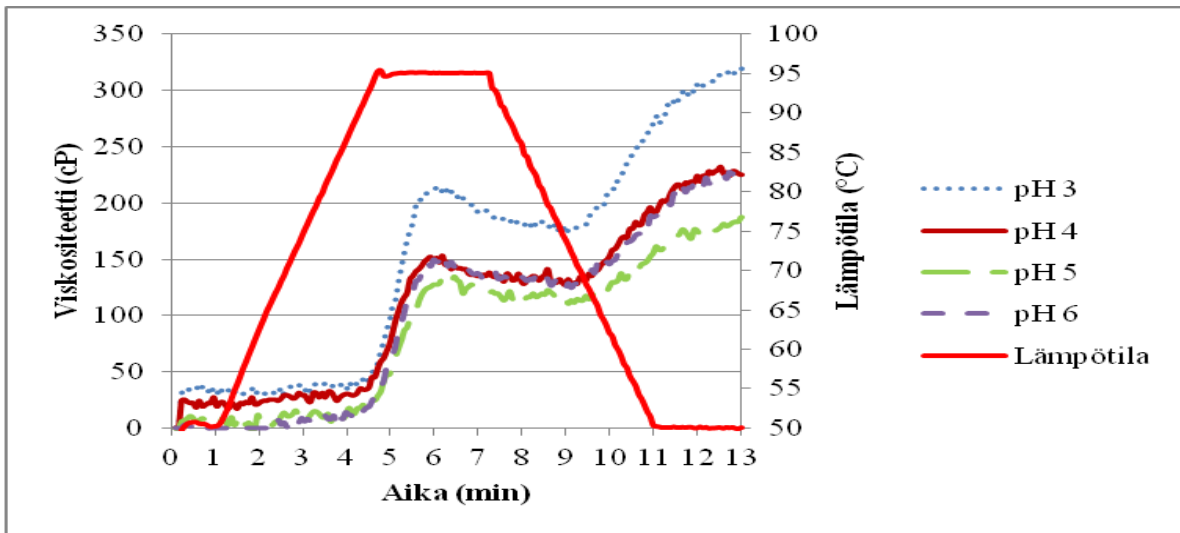
**Kuva 27.** Perunatärkkelyksen liisteröityminen eri kuiva-ainepitoisuuksissa.

### 7.3.2 Happamuuden vaikutus tärkkelyksen liisteröitymiseen

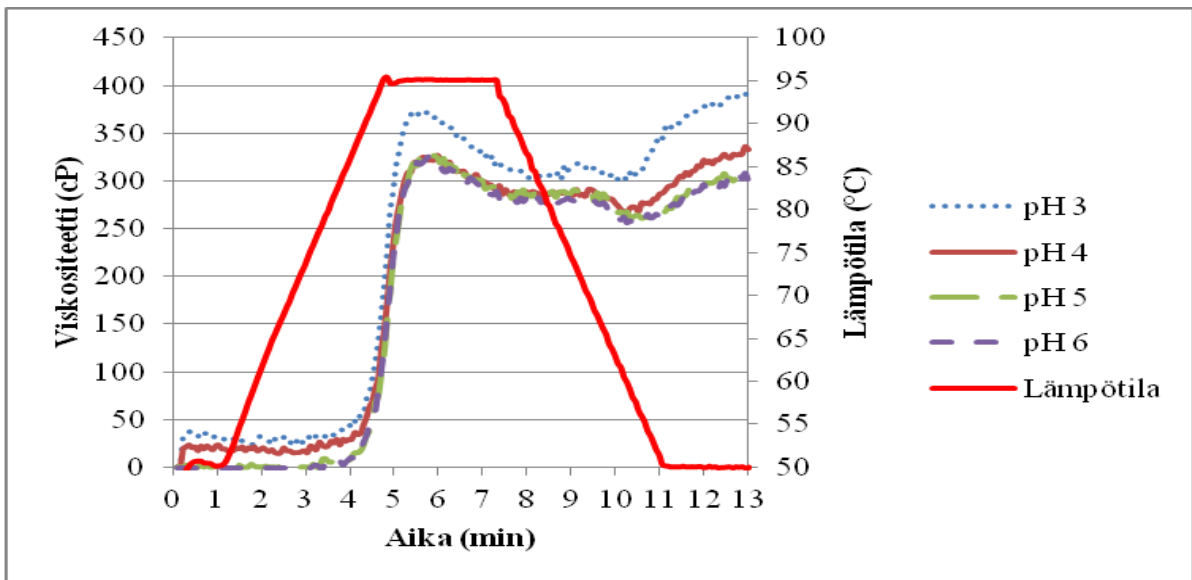
Happamuus vaikutti viljatärkkelysten liisteröitymisominaisuuksiin eri tavoin kuin perunatärkkelyksellä. Viljatärkkelysten huippuviskositeetti oli korkein alhaisimmassa pH:ssa kun taas perunatärkkelyksellä se oli matalin (kuva 31). Happamuuden ollessa 4–6 tärkkelysten viskositeetti pysyi suunnilleen samalla tasolla, mutta ohratärkkelyksellä esiintyi hieman hajontaa (kuva 28). Ohratärkkelyksen viskositeetti suureni vähitellen pH:n laskiessa. Vehnätärkkelyksen liisteröitymisominaisuudet erosivat muista tärkkelyksistä; loppuviskositeetti nousi korkeammalle kuin huippuviskositeetti (kuva 29). Maissitärkkelys oli stabiilein muihin tärkkelyksiin verrattuna (kuva 30).



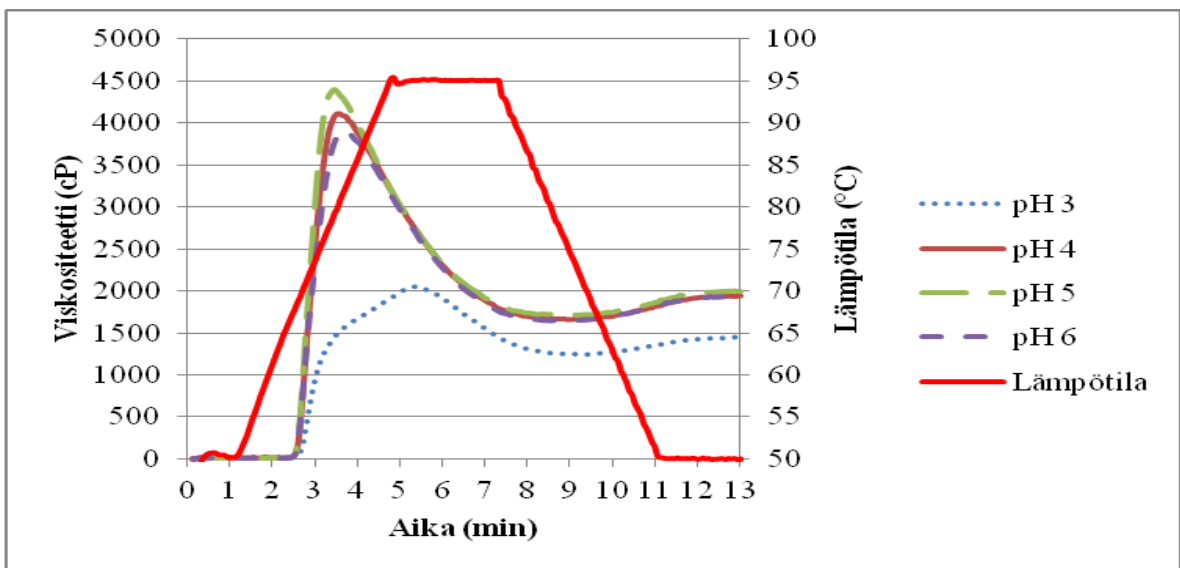
**Kuva 28.** Ohratärkkelyksen liisteröityminen eri pH-arvoissa, 6 %:n kuiva-ainepitoisuudessa.



**Kuva 29.** Vehnätärkkelyksen liisteröityminen eri pH-arvoissa, 6 %:n kuiva-ainepitoisuudessa.



**Kuva 30.** Maissitärkkelyksen liisteröityminen eri pH-arvoissa, 6 %:n kuiva-ainepitoisuudessa.

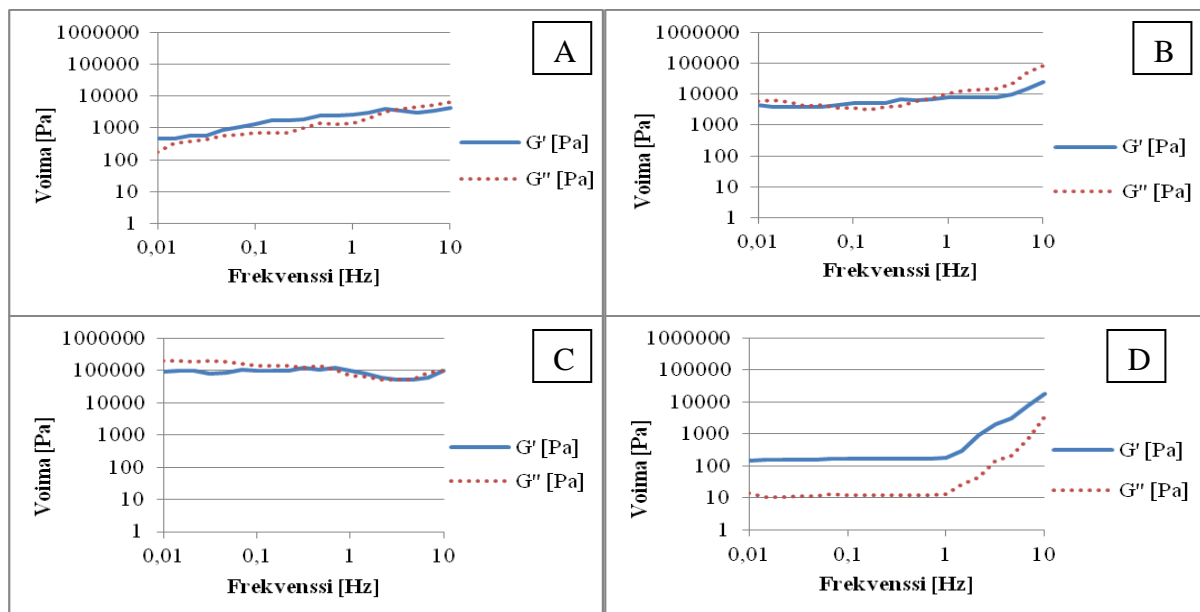


**Kuva 31.** Perunatarkkelyksen liisteröityminen eri pH-arvoissa, 6 %:n kuiva-ainepitoisuudessa.

## 7.4 Tärkkelysgeelien ominaisuudet

### 7.4.1 Tärkkelysgeelien viskoelastiset ominaisuudet

Oskilloivissa mittauksissa haettiin amplitudia, joka ei rikkoisi tärkkelysgeeliä. Sen jälkeen taajuuspyyhkäisyssä 0,01–10 Hz mitattiin  $G'$ - ja  $G''$ -moduulia. Varastomoduli ( $G'$ ) kuvaa syklisessä hajoamisessa säilyvää energiaa ja näytteen elastista osuutta. Häviömoduli ( $G''$ ) kuvaa näytteestä lämpöenergiana poistuvaa energiaa ja näytteen viskoosia osuutta. Tärkkelysgeelien viskoelastiset ominaisuudet vaihtelivat eri tärkkelysten välillä (kuva 32). Perunatärkkelysgeeli oli rakenteeltaan sitkeä, kun taas viljatärkkelykset olivat leikkautuvia. Kaikki geelit olivat kuitenkin kovia. Viljatärkkelysgeelit olivat viskoelastisia, koska varasto- ja häviömoduulit olivat hyvin samansuuruisia.



**Kuva 32.** Tärkkelysten viskoelastiset ominaisuudet  $G'$  = varastomoduli  $G''$  = häviömoduli. A = ohratärkkelys, B = vehnätärkkelys, C = maissitärkkelys ja D = perunatärkkelys.

### 7.4.2 Synereesi

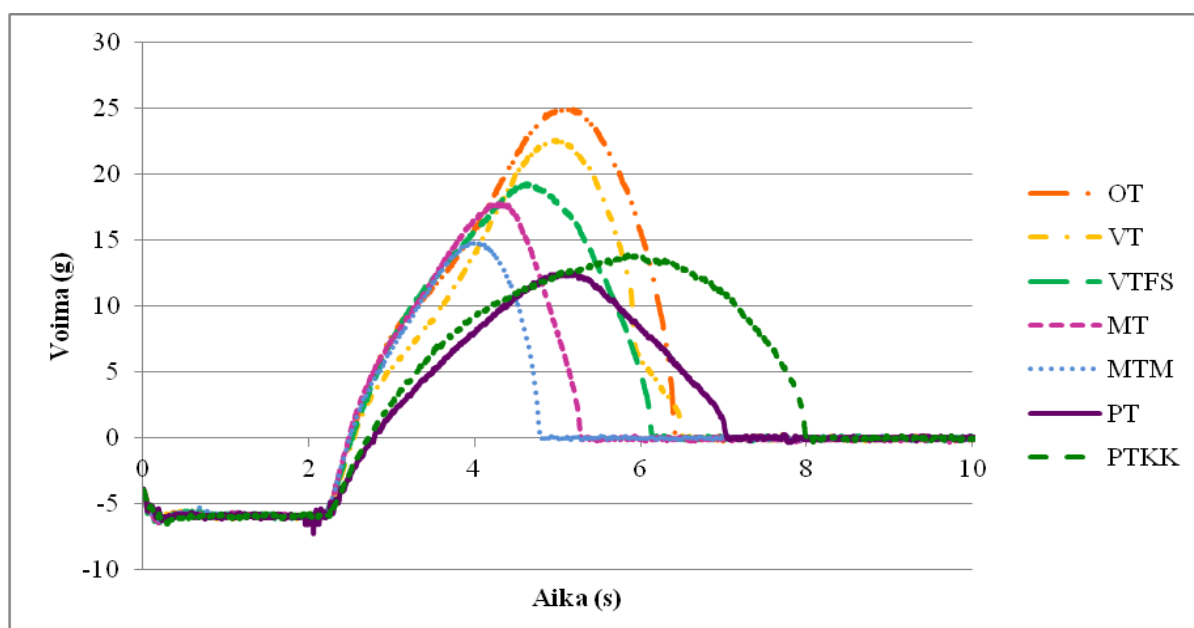
Perunatärkkelysgeelillä oli alhaisin synereesi, eikä se muuttunut viiden päivän säilytyksen aikana. Sen sijaan maissitärkkelyksestä irtosi eniten nestettä sentrifugoinnissa (taulukko 14). Viljatärkkelyksistä irtosi selkeästi eniten nestettä synereesikokeissa. Keskiarvot laskettiin kolmesta rinnakkaisesta näytteestä. Irronneen nesteen määrät eivät eronneet tärkkelysgeelien välillä tilastollisesti merkitsevästi Tukeyn testin mukaan ( $p > 0,05$ ).

**Taulukko 14.** Tärkkelysten irronneen veden määrän keskiarvot prosentteina.

Mittausajankohdat	Ohratärkkelys	Vehnätärkkelys	Maissitärkkelys	Perunatärkkelys
1. päivä	7,7 ±0,6	7,3 ±0,8	8,2 ±1,2	2,5 ±0,4
5. päivä	21,7 ±1,5	17,8 ±0,7	33,9 ±0,5	2,5 ±0,4

Kahdesta ruiskusta oli tullut sentrifugoinnin aikana tärkkelysgeeliä ulos (ohra- ja vehnätärkkelyksistä). Niitä ei otettu laskuihin mukaan.

#### 7.4.3 Tarttuvuus



**Kuva 33.** Tärkkelysgeelien tarttuvuus aineenkoestuslaitteella mitattuna. PT = Evijärvi Oy:n perunatärkkelys, OT = ohratärkkelys, VT = vehnätärkkelys, VTFS = Foodstar vehnätärkkelys, MT = maissitärkkelys, MTM = Maizena maissitärkkelys, PTKK = Kolmen konstin perunajauho

Perunatärkkelysgeelit olivat kaikkein tarttuvimpia. Aineenkoestuslaitteen koetin pysyi perunatärkkelysgeeleissä kaikista pisimpään, joka näkyy leveänä kuvaajana (kuva 33). Tarttuvammassa perunatärkkelysgeelissä (PTKK) koetin pysyi 8 s ja geeli jäi osittain kiinni koettimeen, mutta irtosi koettimen noustessa. Maissitärkkelys muodosti kaikkein vähiten tarttuvan geelin.

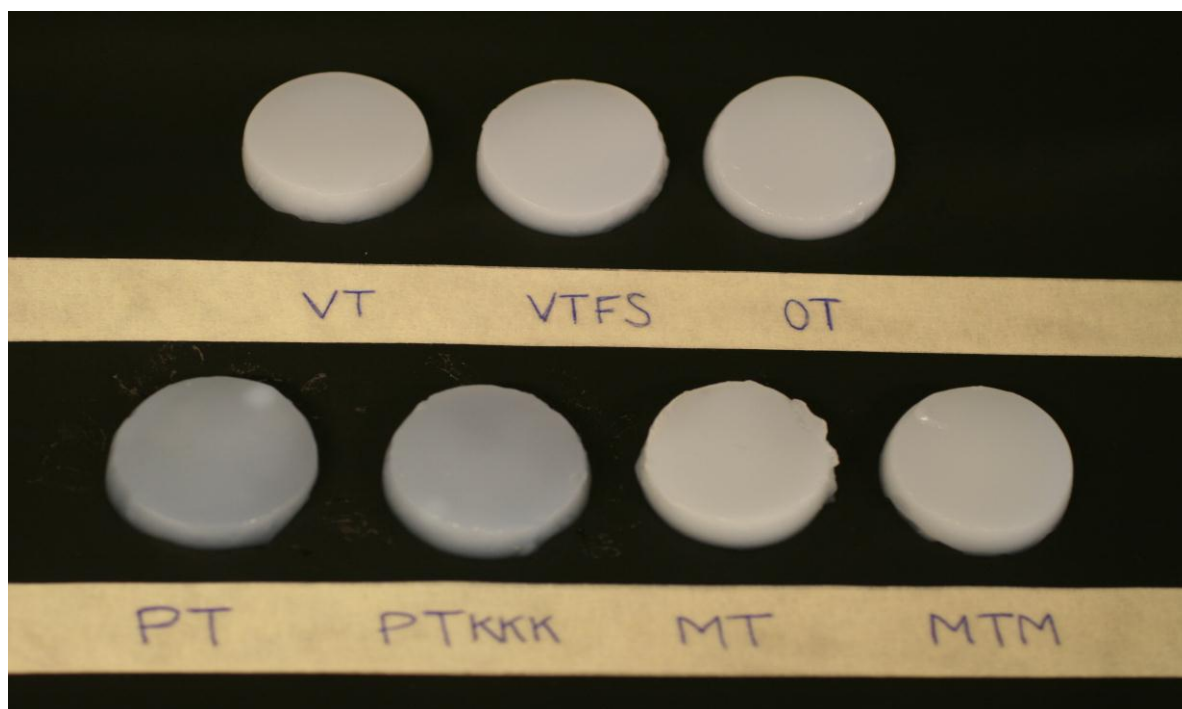
#### 7.4.4 Tärkkelysgeelin väri

Tärkkelysgeelien värierot olivat melko pieniä värimittarilla mitattaessa (taulukko 15). Viljatärkkelysgeelit olivat tulosten mukaan hieman valkoisempia kuin perunatärkkelysgeelit. Maissitärkkelysgeelit olivat valkoisimpia ja perunatärkkelysgeelit olivat vähiten valkoisia.

Kaikki  $b^*$  -arvot ovat lähellä nollaa, joten geelien värit eivät viittaa sinisyyteen tai keltaisuuteen.  $a^*$  -arvot viittaavat geelien olevan hieman punaisia. Perunatärkkelys oli väritykseltään läpikuultava (kuva 34).

**Taulukko 15.** Tärkkelyksien värimittausten tulokset.  $L^*:100$  = valkoinen ja 0 = musta.  $b^*$ : + = punainen ja - = vihreä.  $a^*$ : + = keltainen ja - = sininen.

Tärkkelys	$L^*$	$b^*$	$a^*$
Maissitärkkelys	$60,3 \pm 1,7$	$1,3 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,1$
Maissitärkkelys, Maizena	$58,6 \pm 1,6$	$1,4 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$
Ohratarkkelys	$57,6 \pm 2,3$	$0,8 \pm 0,1$	$7,9 \pm 1,3$
Vehnätärkkelys	$55,3 \pm 3,1$	$0,7 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$
Vehnätärkkelys, Foodstar	$55,8 \pm 1,8$	$0,48 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
Perunatärkkelys	$51,2 \pm 1,9$	$1,8 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,5$
Perunatärkkelys, Kolmen konstin	$50,6 \pm 3,1$	$1,2 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,4$



**Kuva 34.** Digikameralla otetut kuvat tärkkelysgeeleistä A = Ohratarkkelys B = Vehnätärkkelys C = Maissitärkkelys D = Perunatärkkelys

## 7.5 Kakkuleivonta

Tärkkelyksien koeleivonnat suoritettiin kakkuleivontana. Kakkuleivonnassa verrattiin vetopohjien (12 cm x 3 mm) korkeuksia ja huokosrakennetta (kuva 35). Eri tärkkelyksistä valmistettujen kakkujen eli vetopohjien välillä oli korkeuseroja (taulukko 16). Vehnä- ja ohratarkkelyksistä valmistettujen vetopohjien mitattujen korkeuksien välillä ei ollut

merkitseviä eroja. Sen sijaan peruna- ja maissitärkkelyksistä valmistettujen vetopohjien korkeudet olivat matalia verrattuna ohra- ja vehnätärkkelyksestä valmistettuihin vetopohjiin. Kakkujen korkeudet kuvassa vastaavat mittaustuloksia (kuva 28). Kakkujen korkeudet eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ( $p>0,05$ ).

**Taulukko 16.** Tärkkelyksien kakkuleivonnassa valmistettujen vetopohjien korkeudet.

Tärkkelys	Korkeus (cm)
Ohratärkkelys (OT)	1,4 $\pm$ 0,2
Vehnätärkkelys (VT)	1,4 $\pm$ 0,2
Maissitärkkelys (MT)	0,8 $\pm$ 0,1
Perunatärkkelys (PT)	1,0 $\pm$ 0,1

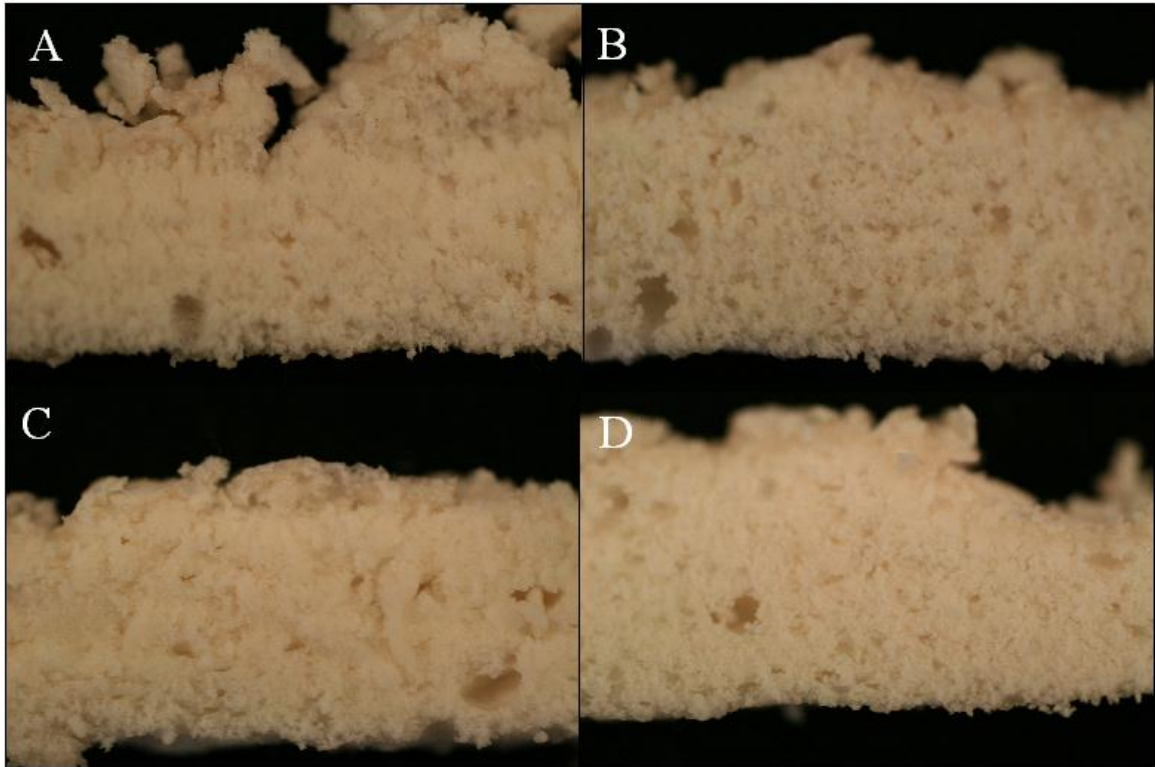


**Kuva 35.** Eri tärkkelyksistä valmistettujen vetopohjien sivuprofiili. Vetopohjien reuna hieman korkeampi oikealla puolella näytettä kuin kakun keskiosa vasemmalla puolella. (PT = perunatärkkelys, MT = maissitärkkelys, VT = vehnätärkkelys ja OT = ohratärkkelys)

Ohratärkkelystä sisältävä vetopohja muodosti korkeamman rakenteen kuin muut testatut tärkkelykset (kuva 35). Maissi- ja perunatärkkelyksestä valmistetut vetopohjat olivat selkeästi matalampia kuin ohra- ja vehnätärkkelyksestä valmistetut.

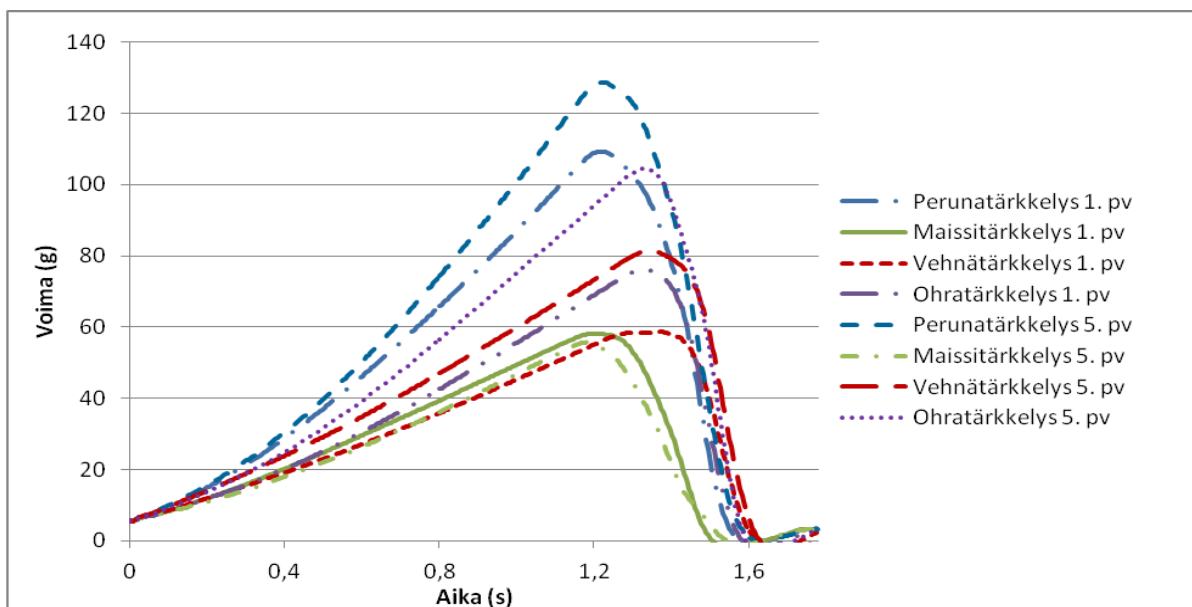
Huokosten kokojakauma vaihteli vetopohjissa, suurin osa huokosista oli pieniä, joiden seassa oli muutamia suurempia huokosia (kuva 36). Isot huokokset olivat noin 1–2 mm suuruisia ja pienet  $<1$  mm. Ohra- ja vehnätärkkelyksistä valmistetut vetopohjat olivat huokoskooltaan suurempia verrattuna maissi- ja perunatärkkelyksistä valmistettuihin.





**Kuva 36.** Eri tärkkelyksistä valmistettujen vetopohjien sisuksen poikkileikkaus. A = Ohratärkkelys, B = Vehnätärkkelys, C = Maissitärkkelys, D = Perunatärkkelys

Perunatärkkelystä sisältävät vetopohjat kuivuivat nopeimmin verrattuna muista tärkkelyksistä valmistettuihin vetopohjiin. Maissitärkkelyksestä valmistettu vetopohja oli kaikista pehmein. Maissitärkkelyksestä valmistettu pohja ei juuri eronnut kovuuden suhteen 1. ja 5. päivänä (kuva 37). Tärkkelyksistä valmistettujen vetopohjien kovuuksissa ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa Tukeyn testin mukaan ( $p > 0,05$ ).



**Kuva 37.** Eri tärkkelyksistä valmistettujen vetopohjien kovuus Texture Analyserilla mitattuna.

## 8 Pohdinta

Tässä työssä tutkittiin ohratärkkelyksen ominaisuuksia suhteessa kaupallisiin vehnä-, maissi- ja perunatärkkelyksiin. Tarkoituksena oli laajentaa ohratärkkelyksen elintarvikekäyttöä. Tärkkelyksille tehtiin määrittäviä, siinä tarkoituksessa, että löydettäisiin ohratärkkelykselle sopiva elintarvike.

### 8.1 Tärkkelysjiyvästen kokojakauma ja muoto

Tärkkelysjiyvästen kokojakauma ja muoto vaikuttavat tärkkelyksen liisteröitymisominaisuuksiin ja tärkkelysgeelin ominaisuuksiin liisteröitymisen jälkeen (Jane 2009). Mikroskopoinnin avulla saatiin selville tärkkelysjiyvästen kokojakaumat, jotka vastasivat aikaisempien tutkimusten tuloksia (Delcour ja Hosney 2010a; Swinkels 1985b; Buléon ym. 1998). Ohratärkkelys sisälsi pelkästään suuria tärkkelysjiyviä, koska pienet tärkkelysjiyvät hyödynnetään viinan valmistuksessa. Ohran tärkkelysjiyvät olivat hyvin samankokoisia keskenään.

### 8.2 Tärkkelysten liisteröitymisominaisuuksien erot

Perunan tärkkelysjiyvät ovat kooltaan keskimäärin suurempia ja saavat aikaan korkeamman viskositeetin kuin viljojen sisältämät tärkkelysjiyvät (Grommers ja van der Krogt 2009). Liisteröityminen on tärkeä ominaisuus tärkkelyksen toiminnallisuuden takia. Perunatärkkelys muodosti viskoosimman geelin liisteröityessään; perunatärkkelyksen huippuviskositeetti oli yli kymmenkertainen verrattuna viljatärkkelyksiin. Tulokset ovat samankaltaisia myös kirjallisuudessa, tosin pitoisuutena on käytetty usein 8 % kuivapainoa. Perunatärkkelyksellä on käytetty usein pienempää pitoisuutta kuin viljatärkkelyksillä, koska sen viskositeetti on niin paljon korkeampi. Tässä tutkimuksessa käytetty 6 % kuiva-ainepitoisuus valittiin, koska haluttiin tutkia kaikkia tärkkelyksiä samassa pitoisuudessa. Käytetty kuiva-ainepitoisuus oli kuitenkin kriittisen arvon yläpuolella. Kriittisellä arvolla tarkoitetaan pienintä tärkkelyspitoisuutta, jolloin tärkkelys pystyy muodostamaan geelin 95 °C:ssa (Biliaderis 2009).

Myös tärkkelysten viskositeettikäyrien muodot olivat hyvin erilaisia esimerkiksi huippu- ja loppuviskositeetin suhteen. Perunatärkkelyksen loppuviskositeetti oli huomattavasti alhaisempi kuin huippuviskositeetti. Viljatärkkelysten loppuviskositeetti oli yhtä korkea tai



korkeampi kuin huippuviskositeetti. Retrogradaation aikana amyloosi kiteytyy ja tärkkelysgeelin viskositeetti nousee. Perunatärkkelyksen amyloosipitoisuus on pienempi kuin viljatärkkelysten ja siksi viljatärkkelysten viskositeetti on lopussa samalla tasolla huippuviskositeetin kanssa (Biliaderis 2009).

Tärkkelysten viskositeettiominaisuuksiin vaikuttavat pääasiassa eri komponenttien pitoisuudet tärkkelyksessä, kuten amyloosin, amylopektiinin, fosfaattimonoestereiden ja amyloosi-lipidi-kompleksien määrä (Song ja Jane 2000; Blaszcak ym. 2003). Viljatärkkelyksistä maissitärkkelys muodosti liisteröitymisen aikana kaikkein viskoosimman geelin. Maissitärkkelys sisältää vähemmän amyloosi-lipidi -komplekseja kuin vehnä- ja ohratärkkelys, joten se turpoaa enemmän kuin vehnä- ja ohratärkkelys (Tester ja Morrison 1990). Liisteröitynyt ohratärkkelys muodosti viskosimman geelin kuin vehnätärkkelys. Testerin ja Morrisonin (1990) mukaan ohratärkkelys sisältää hieman vähemmän amyloosia kuin muut viljatärkkelykset. Tämä voisi olla syynä ohratärkkelyksen korkeampaan viskositeettiin liisteröitymisen aikana. Perunatärkkelys liisteröityi nopeammin kuin viljatärkkelykset, mikä johtuu perunatärkkelyksen sisältämistä fosfaattimonoesteri -ryhmistä (Jane 2009). Perunatärkkelys ei muodosta amyloosi-lipidi -komplekseja, eikä se sisällä lipidejä tai proteiineja, jotka alentaisivat viskositeettia (BeMiller ja Huber 2007).

Eliassonin ja Gudmundssonin mukaan tärkkelyksen pH vaikuttaa sen ominaisuuksiin melko vähän, mutta perunatärkkelys oli poikkeus (2006). Tärkkelysmolekyylit ovat varauksettomia useimmissa tärkkelyksissä, mutta perunatärkkelyksen sisältämät fosfaattimonoesterit antavat varauksen (Swinkels 1985a). Negatiivisesti varautuneet fosfaattiryhmät sitoutuvat amylopektiinimolekyyleihin. Vaikka varaus ei ole voimakas, se vaikuttaa molekyylimääröiden avautumiseen ja sitä kautta perunatärkkelysgeelin viskositeettiin. Perunatärkkelyksen viskositeetti liisteröitymisen aikana on korkeimmillaan kun pH on 7. Viljatärkkelysten viskositeetti on korkeimmillaan pH 5,6:ssa. Tässä tutkimuksessa viljatärkkelysten happamuus oli suunnilleen pH 4 ja perunatärkkelyksen happamuus oli korkeampi noin pH 7.

Eri pH:ssa tärkkelysten välille saatiin huomattavia eroja liisteröitymisominaisuuksissa. Viljatärkkelysten huippuviskositeetti kasvoi pH:n alentuessa, kun perunatärkkelyksellä se laski huomattavasti. Natiivin perunatärkkelyksen huippuviskositeetti oli lähes kymmenkertainen viljatärkkelyksiin verrattuna. Happamuus vaikutti tärkkelyksiin eri tavoin. Viljatärkkelyksillä viskositeetti oli suurimmillaan pH 3:ssa, kun taas perunatärkkelyksellä se oli alimmillaan. Tärkkelyksen amyloosi ja amylopektiini hydrolysoituvat hapon vaikutuksesta ja viskositeetti

laskee, kun pH on alle 3,5 (Hirashima ym. 2005). Hapon lisääminen edesauttaa amyloosin ja amylopektiinin vuotamista tärkkelysjyvästä liisteröitymisen aikana, joka saa aikaan viskositeetin nousun. Perunatärkkelys reagoi mahdollisesti voimakkaammin happoihin kuin viljatärkkelykset, jotka ovat luonnostaan hieman happamampia kuin perunatärkkelys.

### 8.3 Tärkkelysgeelien eroavaisuudet

Tärkkelyksen ominaisuudet liisteröitymisen jälkeen vaikuttavat elintarvikkeen ominaisuuksiin ja säilyvyyteen. Tärkkelysgeelin rakenne ohjaa myös tärkkelyksen käyttöä. Tässä tutkimuksessa tutkittiin tärkkelysgeelistä irtoavan nesteen määrään eli synereesiin, tärkkelysgeelien väriä ja tarttuvuutta sekä viskoelastisia ominaisuuksia oskilloivalla mittauksella.

Synereesi -määrittelyksissä liisteröitynyt tärkkelys laitettiin ruiskuun, joka sentrifugoitiin. Kahdesta ruiskusta tärkkelysgeeli tuli läpi sentrifugoinnin aikana, mikä saattoi johtua sentrifugin liian kovasta nopeudesta (3100 g, 10 min). Esikokeiden perusteella ruiskuun lisättiin yksi suodatinpaperi lisää, jotta geeli pysyisi paremmin ruiskussa. Kolmannen suodatinpaperin lisääminen ruiskun pohjalle olisi voinut myös estää geelin läpipääsyn.

Natiiveilla viljatärkkelyksillä säilytyksen aikana irronneen nesteen määrä oli suurempi kuin perunatärkkelyksellä. Tässä tutkimuksessa perunatärkkelyksen osalta synereesi oli hyvin vähäistä eikä muuttunut säilytyksen aikana. Chiotellin ja Le Mesten (2002) mukaan synereesi on alhaisempaa isommilla tärkkelysjyväsillä, koska molekyylit eivät ole yhtä järjestäytyneitä pienissä kuin isoissa tärkkelysjyväsissä. Perunatärkkelys sisältää isoja tärkkelysjyväsiä toisin kuin viljatärkkelykset. Amyloosipitoisuus on toinen tekijä, mikä vaikuttaa irronneen veden määrään (Swinkels 1985a). Amyloosimolekyylit pakkaantuvat tiukemmin yhteen säilytyksen aikana ja puristavat vettä ulos rakenteesta. Perunatärkkelys sisältää amyloosia vähemmän kuin viljatärkkelykset, minkä takia viljatärkkelyksille ongelma on tyypillisempi. Maissitärkkelysgeelistä irronneen nesteen määrä oli kaikkein suurin. Maissitärkkelys tunnetaan suuremmasta amyloosipitoisuudesta verrattuna muihin viljatärkkelyksiin.

Sameuden merkitys lopputuotteessa on tärkeää joissakin elintarvikkeissa, esimerkiksi marjakiisseleissä. Tärkkelysgeelien väri muuttui säilytyksen aikana sameammaksi. Perunatärkkelysgeeli oli tärkkelyksistä kirkkain. Viljatärkkelykset muodostavat samean geelin mikä rajoittaa niiden elintarvikekäyttöä. Viljatärkkelysten sameus voi aiheutua lipideistä tai

proteiineista, joita perunatärkkelys ei sisällä. Amyloosi muodostaa kiteitä, jotka vähentävät tärkkelysgeelin kirkkautta (Grommers ja van der Krogt 2009). Maissitärkkelys tunnetaan suuremmasta amyloosipitoisuudesta verrattuna muihin viljatärkkelyksiin (Tester ja Morrison 1990). Tämän tutkimuksen mukaan värimittarilla tehtyjen mittausten mukaan maissitärkkelysgeeli oli kaikkein valkoisin.

Tärkkelyksen tarttuvuuden liisteröitymisen jälkeen voi haitata elintarvikkeen aistinvaraisia ominaisuuksia. Perunatärkkelysgeeli osoittautui kaikkein tarttuvimmaksi. Tärkkelysgeelin tarttuvuus johtuu liisteröitymisen aikana tapahtuvasta amyloosin vuotamisesta tärkkelysjyvästä (Eliasson ja Gudmundsson 2006). Vaikka viljatärkkelykset sisältävät enemmän tarttuvuutta aiheuttavaa amyloosia, ne eivät ole niin tarttuvia kuin perunatärkkelysgeeli. Tämä voi johtua viljatärkkelysten sisältämistä poolisista lipideistä, jotka vähentävät tarttuvuutta (Eliasson ja Gudmundsson 2006). Natiivin perunatärkkelyksen miellyttävyys esimerkiksi vanukkaissa voi kärsiä tarttumisominaisuuksien vuoksi.

Viljatärkkelysgeelit olivat kiinteitä. Lineaarisilla polymeereillä, kuten amyloosilla on taipumus uskityä voimakkaasti (Lu ym. 1997). Viljatärkkelykset sisältävät enemmän amyloosia kuin perunatärkkelys ja siksi niiden oskilloivissa mittauksissa käytettävä varastomoduuli oli suurempi kuin perunatärkkelyksellä. Perunatärkkelyksen korkeamman amylopektiinipitoisuuden takia geeli on sitkeämpi suhteessa viljatärkkelysgeeleihin. Amylopektiini hidastaa uskityymistä ja geelin muodostusta, pelkästä amylopektiinistä geeliä ei välttämättä muodostu ollenkaan (Thomas ja Atwell 1997).

#### 8.4 Tärkkelysten soveltuminen elintarvikkeisiin

Viljatärkkelysten käyttöä rajoittavia tekijöitä ovat muun muassa matala viskositeetti, vaikutus laatuun, kuten sameuteen tai makuun. Vehnä- ja ohratärkkelys sisältää pieniä määriä keliaakikoille haitallisia proteiineja, jotka rajoittavat viljatärkkelysten käyttöä elintarvikkeissa, joissa ei mielletä olevan viljatuotteita.

##### 8.4.1 Tärkkelysten soveltuminen kakkuleivontaan

Tärkkelyksiä käytetään kakkuleivonnassa esimerkiksi tuomaan kuohkeutta. Tässä tutkimuksessa vertailtiin eri tärkkelysten soveltuvuutta vetopohjiin kovuus- ja tilavuusmittausten perusteella.

Kelmuihin pakatut vetopohjat kostuivat kylmäsäilytyksen aikana, mikä mahdollisesti aiheutti rakenteen pehmenemisen. Perunatärkkelyksestä valmistettu vetopohjan rakenne kuivui nopeinten ja oli tilavuudeltaan pieni. Perunatärkkelys aiheuttaa leivonnaisten nopean kuivumisen sen suuren amyloosipitoisuuden vuoksi. Vaikka viljatärkkelyksissä on enemmän amyloosia kuin perunatärkkelyksessä, isot tärkkelysjiyvät sisältävät enemmän amyloosia suhteessa pieniin jyväsiin. Isoissa tärkkelysjiyväsissä on enemmän amyloosia, joka saa aikaan tärkkelyksen uuskiteytymisen (Lu ym. 1997). Ohratärkkelyksen hieman nopeampi kuivuminen verrattuna muihin viljatärkkelyksiin voi myös selittyä sen suuremmasta määrästä A-tärkkelysjiyväsiä.

Maissitärkkelyksestä valmistetut vetopohjat olivat käsiteltäessä rakenteeltaan murenevia ja kuivia. Maissitärkkelys tunnetaan suuremmasta amyloosipitoisuudesta verrattuna muihin viljatärkkelyksiin (Tester ja Morrison 1990), mikä saattoi aiheuttaa vetopohjien murenevuuden. Maissitärkkelys sisältää myös runsaasti vapaita rasvahappoja verrattuna muihin viljatärkkelyksiin (Shamekh ym. 1998). Ohratärkkelyksen sisältämät pooliset lipidit edesauttavat taikinan rakennetta. Maissitärkkelyksen sisältämät vapaat rasvahapot aiheuttavat kakkuleivonnassa tiiviin rakenteen (Dubreil ym. 1998).

Tärkkelysjiyvästen kokojakauma vaikuttaa kakkutaikinan stabiiliuteen (Fujii ym. 1995). Fujiin ym. (1995) mukaan perunatärkkelys ei pystynyt muodostamaan kakussa erillisiä ilmakuplia sen tärkkelysjiyvästen suuren kokojakauman takia (Fujii ym. 1995). Tutkimuksissa tärkkelysjiyvät eivät asettuneet tasaisesti ilmakuplan pinnalle, vaan ne liukuivat ilmakuplan pinnalta pois. Tämän seurauksena ilmakuplat yhdistyivät tai hajosivat kypsennyksen aikana ja kakkuun muodostui tunnelimaisia reikiä. Tärkkelysjiyvästen yhtenäinen kokojakauma stabiloi taikinarakennetta. Tämän tutkimuksen perusteella ohratärkkelys soveltuu hyvin kakkuleivontaan. Tutkimuksessa käytetyt maissi- ja perunatärkkelyksien ominaisuudet eivät soveltuneet kakkuleivontaan. Ohratärkkelys soveltui vetopohjiin paremmin kuin perunatärkkelys esimerkiksi tilavuuden suhteen.

#### IV PÄÄTELMÄT

Tämän maisteritutkielman kokeellisen tutkimuksen tavoitteena oli vertailla ohratärkkelyksen ominaisuuksia muihin kaupallisiin tärkkelyksiin ja löytää ohratärkkelyksen ominaisuuksien perusteella sille sopiva elintarvikekäyttökohde. Ohratärkkelykselle tyypillistä on sen matala viskositeetti, tärkkelysgeelin samea väri, viljaisa maku ja veden irtoaminen geelirakenteesta.

Viljatärkkelysten ominaisuudet, kuten liisteröityminen, tärkkelysgeelin väri ja synereesi eroavat perunatärkkelyksen ominaisuuksista. Perunatärkkelyksen viskositeetti oli kymmenkertainen viljatärkkelyksiin verrattuna, mutta perunatärkkelyksen viskositeetti romahti pH 3:ssa. Ohratärkkelys sietää paremmin happamia olosuhteita kuin perunatärkkelys. Ohratärkkelyksen viskositeetti nousi kun pH:ta laskettiin. Myös viljatärkkelysten kesken oli eroja; ohratärkkelyksen viskositeetti oli korkeampi kuin vehnätärkkelyksellä kaikissa tutkituissa pH:ssa (3,4,5 ja 6) ja tärkkelysgeelistä irtoavan nesteen määrä oli pienempi ohratärkkelyksellä kuin maissitärkkelyksellä.

Aikaisempien tutkimusten perusteella tärkkelyksien eroavaisuudet johtuvat pääasiassa amyloosi- ja amylopektiinipitoisuuksista, koska ne vaikuttavat muun muassa tärkkelysten liisteröitymis- ja geeliominaisuuksiin sekä synereesiin. Tärkkelys sisältää myös pieniä pitoisuuksia proteiineja ja lipidejä, jotka vaikuttavat esimerkiksi tärkkelysgeelin väriin ja makuun.

Tutkimuksessa käytetty ohran tärkkelysjuvästen yhtenäisen kokojakauman hyödyntäminen eri applikaatioissa voisi antaa ohratärkkelykselle etulyöntiaseman muihin tärkkelyksiin nähden. Tärkkelysjuvästen kokojakauma vaikuttaa kakkutaikinan stabiiliuteen. Tämän tutkimuksen perusteella ohratärkkelys soveltuu hyvin kakkuleivontaan. Tärkkelysjuvästen yhtenäinen kokojakauma tekee taikinarakenteesta stabiilin. Yhtenäistä partikkelikokoa voisi hyödyntää erilaisissa vaahdoissa, kuten kakkutaikinoissa. Ohratärkkelystä voisi mahdollisesti käyttää myös sakeuttamiseen, paksunteena ja puffatuissa välipaloissa, joissa ohran tuoma viljaisa maku olisi hyödyksi. Peruna- ja viljatärkkelyksien erilaisten ominaisuuksien vuoksi niiden elintarvikekäyttökohteet eroavat toisistaan eivätkä ne sen vuoksi kilpaile keskenään.

## LÄHDELUETTELO

- [AACC] American Association of Cereal Chemists. 1981. AACC method 44-15. Moisture – air oven method. Teoksessa: Approved methods of the American Assn. of Cereal Chemists. 10.p. St Paul, Minnesota:AACC.
- [AACC] American Association of Cereal Chemists. 1981. AACC method 44-15. General pasting method for wheat or rye flour or starch using the rapid visco analyser. Teoksessa: Approved methods of the American Assn. of Cereal Chemists. 10.p. St Paul, Minnesota:AACC.
- Aime DB, Arnfield SD, Malcolmson, Ryland D. 2001. Textural analysis of fat reduced vanilla ice cream products. Food Research International. 34 (1)237-246
- Andersson A. 1999. Characterisation of barley and barley fractions with emphasis on dietary fibre and starch. [väitöskirja]
- Baldwin PM. 2001. Starch granule-associated proteins and polypeptides: a review. Starch 53(10)475-503
- Ball SG, Morell MK. 2003. From bacterial glycogen to starch: understanding the biogenesis of the plant starch granule. Plant Biology 54:207-33
- BeMiller JN, Huber KC. 2007. Carbohydrates. Teoksessa: Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR. 2007. Fennema's food chemistry. 4.p. USA. CRC Press. s 83-154.
- Biliaderis CG. 2009. Structural Transitions and related physical properties of starch. Teoksessa: BeMiller J, Whistler R. 2009. Starch: Chemistry and technology. 3. p. USA. Academic Press. s 293–372
- Blanshard JMV. 1987. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. Teoksessa: Galliard T. 1987. Starch: Properties and Potential. UK. John Wiley & Sons. s 16-54
- Blaszczyk W, Fornal J, Amarowicz R, Pegg RB. 2003. Lipids of wheat, corn and potato starch. J Food Lipids 10(4)301-312
- Biliaderis CG. 2009. Structural transitions and related physical properties of starch. Teoksessa: Bemiller J, Whistler R. 2009. Starch. 3.p. USA. Academic Press. s 293-372
- Borén M, Larsson H, Falk A, Jansson C. 2003. The barley starch granule proteome-internalized granule polypeptides of the mature endosperm. Plant Science 166(3)617-626
- Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S. 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. Int J Biol macromol. 23(2)85-112
- Chiotelli E, Le Meste M. 2002. Effect of small and large wheat starch granules on thermo mechanical behavior of starch. Cereal Chem 79(2)286-293
- Copeland L, Blazek J, Salman H, Chiming Tang M. 2009. Form and functionality of starch. Food Hydrocolloid. 23(6)1527-1534
- Czuchajowska Z, Klamczynski A, Paszczynska B, ja Baik B.-K. 1998. Structure and functionality of barley starches. AACC 75(5)747-754
- Darlington HF, Tecsí L, Harris N, Griggs DL, Cantrell IC, Shewry PR. 2000. Starch granule associated proteins in barley and wheat. J Cereal Sci 32(1)21–29
- Delcour JA, Hoseney RC. 2010a. Starch. Teoksessa: Delcour JA, Hoseney RC. Principles of cereal science and technology. 3. p. Minnesota: AACC International, Inc. s 23-51
- Delcour JA, Hoseney RC. 2010b. Minor constituents. Teoksessa: Delcour JA, Hoseney RC. Principles of cereal science and technology. 3. p. Minnesota: AACC International, Inc. s 71-85
- Dennis DT, Blakely SD. 2000. Carbohydrate metabolism. Teoksessa: Buchanan BB, Gruissem W, Jones RL. Biochemistry & molecular biology of plants. 1. p. USA. American Society of Plant Physiologists. s 630-674

- Dubreil L, Méliande S, Chiron H, Compoint J-P, Quillien L, Branlard G, Marion D. 1998. Effect of puroindolines on the breadmaking properties of wheat flour. *Cereal Chem.* 75(2)222-229
- Eckhoff SR, Watson SA. 2009. Corn and sorghum starches: Production. Teoksessa: BeMiller J, Whistler R. 2009. *Starch*. 3.p. Academic Press. s 373-439
- Eliasson A-C, Gudmundsson M. 2006. *Starch: physicochemical and functional aspects*. Teoksessa: Eliasson A-C. 2006. *Carbohydrates in Food*. 2.p. USA. CRC Press. s 391-469
- Fredriksson H, Silverio J, Andersson R, Eliasson A-C, Åman P. 1997 The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydr Polym* 35(3-4)119-134
- Fujii T, Nagai S, Kusunose C, Matsumoto H. 1995. The role of starch granule on the formation of gas cells in sponge cake. *Journal of Cookery Science Japan* 28: 21-30
- Galliard T. 1987. *Starch availability and utilization*. Teoksessa: Galliard T. 1987. *Starch: Properties and Potential*. UK. John Wiley & Sons. s 1-15
- Galliard T, Bowler P. 1987. *Morphology and composition of starch*. Teoksessa: Galliard T. 1987. *Starch: Properties and Potential*. UK. John Wiley & Sons. s 55-78
- Giroux MJ, Morris GF. 1998. Wheat grain hardness results from highly conserved mutations in the friabilin components puroindoline a and b. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 95(11)6262-6266
- Grommers HE, van der Krogt DA. 2009. *Potato starch: production, modifications and uses*. Teoksessa: BeMiller J, Whistler R. 2009. *Starch: Chemistry and technology*. 3. p. USA. Academic Press. s 511-539
- Hirashima M, Takahashi R, Nishinari K. 2005. Effects of adding acids before and after gelatinization on the viscoelasticity of corn starch. *Food Hydrocolloid* 19(5)909-914
- Howard NB, Hughes DH, Strobel RGK. 1968. Function of the starch granule in the formation of layer cake structure. *Cereal Chemistry* 45: 329-338
- Jacobson MR, Obanni M, BeMiller JN. 1997. Retrogradation of starches from different botanical sources. *Cereal Chemistry* 74: 511-518
- Jane J-L, Chen J-F. 1992. Effects of amylose molecular size and amylopectin branch chain length paste properties of starch 1. *Cereal Chem.* 69(1)60-65
- Jane J-L, Chen YY, Lee LF, McPherson, Wong KS, Radosavljevic M, Kasemsuwan T. 1999. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch 1. *Cereal Chem.* 76(5)629-637
- Jane J-L. 2009. *Structural features of starch granules II*. Teoksessa: BeMiller J, Whistler R. 2009. *Starch*. USA. 3.p. Academic Press. s 193-236.
- Jane J-L, Maningat CC, Wongsagonsup R. 2010. *Starch Characterization, Variety and Application*. Teoksessa: Singh BP. *Industrial crops and uses*. UK: CAB International 212 s.
- Jobling S. 2004. Improving starch for food and industrial applications. *Curr Opin Plant Biol.* 7(2)210-218
- Johnson LA, May JB. 2003. *Wet milling: the basis for corn biorefineries*. Teoksessa: White PJ, Johnson A. 2003. *Corn chemistry and technology*. 2. p. USA. AACC. s 449-494.
- Kim CS ja Walker CE. 1992. Interaction between starches, sugars and emulsifiers in high-ratio cake model systems. *Cereal Chemistry* 69: 206-212
- Kusunose C, Fujii T, Matsumoto H. 1999. Role of starch granules in controlling expansion of dough during baking. *Cereal Chemistry* 76:920-924

- Lehmussaari A, Mansikkamäki A, keksijät; Suomen Sokeri Oy, Jokioinen, hakija. 8.6.1984. Process for the extraction of  $\beta$ -amylase from barley grains. U.S. Patent 4,675,296.
- Li JH, Vasanthan T, Rossnagel B, Hoover R. 2001. Starch from hull-less barley: I. Granule morphology, composition and amylopectin structure. *Food Chem* 74(4)395-405
- Lindsey TC. 2010. Conversion of existing dry-mill ethanol operations to biorefineries. Teoksessa: Blaschek HP, Ezeji TC, Scheffran J. 2010. Biofuels from agricultural wastes and byproducts. USA. Blackwell Publishing s 161-173
- Loy DD, Wright KN. 2003. Nutritional properties and feeding value of corn and its by-products. Teoksessa: White PJ, Johnson A. 2003. Corn chemistry and technology. 2. p. USA. AACC. s 571-603.
- Lu T-J, Jane J-L, Keeling PL. 1997. Temperature effect on retrogradation rate and crystalline structure of amylose. *Carbohydr Polym* 33(1)19-26
- Lundgard R, ja Svensson B. 1987. The four major forms of barley  $\beta$ -amylase. purification, characterization and structural relationship. *Carlsberg Res. Commun* 52(4)313-326
- MacGregor AM, Bazin SL, Marci LJ, Babb JC. 1999. Modelling the contribution of alpha-amylase, beta-amylase and limit dextrinase to starch degradation during mashing. *J Cereal Sci* 29(1)161-169
- Maningat CC, Seib PA, Bassi SD, Woo KS, Lasater GD. 2009. Wheat starch: production, properties, modification and uses. Teoksessa: BeMiller J, Whistler R. 2009. Starch. 3.p. USA. Academic Press. s 441-510
- Maso WR. 2009. Barley starch: starch use in food. Teoksessa: BeMiller JN ja Whistler RC. Starch: Chemistry and technology. 3. p. USA. Academic Press. s 601-628.
- Maurer HW. 2009. Starch in the paper industry. Teoksessa: BeMiller J, Whistler R. 2009. Starch: Chemistry and technology. 3. p. USA. Academic Press. s 657-713
- Miyazaki M, Van Hung P, Maeda T, Morita N. 2006. Recent advances of modified starches for breadmaking. *Trends in food science & technology* 17(11)591-599
- Moorthy SN. 2002. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: A review. *Starch* 54(12)559-592
- Morrison WR. 1988. Lipids in cereal starches: A review. *J Cereal Sci* 8(1)1-15
- Paulsen MR, Watson SA, Singh M. 2003. Measurement and maintenance of corn quality. Teoksessa: White PJ, Johnson A. 2003. Corn chemistry and technology. 2. p. USA. AACC. s 159-219.
- Pérez S, Bertoft E. 2010. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch* 62(8)389-420
- Radley JA. 1976. The manufacture of potato of starch. Teoksessa: De Willigen AHA. Starch Production Technology. UK. Applied Science Publishers LTD. s 135-154
- Regina A, Kosar-Hashemi B, Ling S, Li Z, Rahman S, Morell M. 2010. Control of starch branching in barley defined through differential RNAi suppression of starch branching enzyme IIa ja IIb. *J Exp Bot* 61(5)1469-1482
- Sajilata MG, Singhal RS. 2005. Speciality starches for snack foods. *Carbohydr Polym* 59(2)131-151
- Sasaki T, Matsuki J. 1998. Effect of wheat starch structure on swelling power. *Cereal Chem* 75(4)525-529
- Shamekh S, Mustaranta A, Poutanen K, Forssell P. 1998. Enzymatic hydrolysis of barley starch lipids. *Cereal Chem* 75(5)624-628
- Shamekh S. 2002. Effect of lipids, heating and enzymatic treatment on starches. [Väitöskirja]
- Shivus B, Uhlen AK, Harstad OM. 2005. Effect of starch granule structure, associated components and processing on nutritive value of cereal starch: A review. *Anim Feed Sci Tech.* 122(3-4)303-320



- Singh J, Kaur L, McCarthy OJ. 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocolloid* 21(1)1-22
- Smith AM, Denyer K, Martin C. 1997. The synthesis of the starch granule. *Plant Physiol Plant Mol Biol* 48:67–87
- Song Y, Jane J. 2000. Characterization of barley starches of waxy, normal, and high amylose varieties. *Carbohydr Polym* 41(4)365-377
- Sroan BS, Bean SR, MacRichie F. 2008. Mechanism of gas cell stabilisation in bread making. I. The primary gluten-starch matrix. *Journal of Cereal Science* 49: 32-40
- Swinkels JJM. 1985a. Composition and properties of commercial native starches. *Starch* 37(1)1-5
- Swinkels JJM. 1985b. Sources of starch, its chemistry and physics. Teoksessa: Van Beymen GMA, Roels JA. 1985. *Starch conversion technology*. USA. Marcel Dekker, INC. s 15-46
- Tang H, Mitsunaga T, Kawamura Y. 2004. Relationship between functionality and structure in barley starches. *Carbohydr Polym* 57(2)145-152
- Tester RF, Morrison WR. 1990. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem*. 67(3-4)551–557
- Tester RF, Karkalas J. 1996. Swelling and gelatinization of oat starches. *Cereal Chem* 73(2)271-277
- Thomas DJ, Atwell WA. 1997. *Starches*. American Association of Cereal Chem. 94 s.
- Vasanthan T, Bhatti RS. 1996. Physicochemical properties of small- and large-granule starches of waxy, regular, and high-amylose barleys. *Cereal Chem* 73(2)199-207
- Vasanthan T, Ratnajothi H. 2009. Barley starch: production, properties, modification and uses. Teoksessa: BeMiller JN ja Whistler RC. *Starch: Chemistry and technology*. 3. p. USA. Academic Press. s 601–628.
- Watanabe A, Larsson H, Eliasson A-C. 2002. Effect of physical state of nonpolar lipids on rheology and microstructure of gluten-starch and wheat flour doughs. *Cereal Chemistry* 79:203-209
- Whistler RL, BeMiller JN. 1997. *Starch*. Teoksessa: *Carbohydrate chemistry for food scientists*. USA. AACC. 241 s.
- White PS, Weber EJ. 2003. *Lipids of the kernel*. Teoksessa: White PJ, Johnson A. 2003. *Corn chemistry and technology*. 2. p. USA. AACC. s 355-406.
- Wilderjans E, Pareyt B, Goesart H, Brijs K, Delcour JA. 2008. The role of gluten in a pound cake system: A model approach based on gluten-starch blends. *Food Chemistry*. 110 909-915
- Zheng GH, Sosulski FW. 1998. Determination of water separation from cooked starch and flour pastes after refrigeration and freeze-thaw. *J Food sci* 63(1)134-139